

SÉRIE A, N° 1817
N° D'ORDRE : 2683

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roger PAJEAU

1^{re} THÈSE. — INFLUENCE DU BROMURE DE GLUCINIUM DANS
LA BROMURATION DE COMPOSÉS CYCLIQUES
ET DANS QUELQUES RÉACTIONS DE SYNTHÈSES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet** devant la Commission d'examen

— **8 JUIL. 1938**

M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Président*

MM. H. GAULT
J. CABANNES { *Examineurs.*

LEZAY. — IMPRIMERIE A, CHOPIN

—
1938



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1817
N° D'ORDRE : 2683

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roger PAJEAU

1^{re} THÈSE. — INFLUENCE DU BROMURE DE GLUCINIUM DANS
LA BROMURATION DE COMPOSÉS CYCLIQUES
ET DANS QUELQUES RÉACTIONS DE SYNTHÈSES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juillet devant la Commission d'examen

M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Président*

MM. H. GAULT
J. CABANNES } *Examineurs.*

LEZAY. — IMPRIMERIE A, CHOPIN

—
1938

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire. . . . M. MOLLIARD.

Doyen. C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LEBESGUE.	BLAISE.	G. BERTRAND.
	A. FERNBACH.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Emile PICARD.	LESPIEAU.	CH. FABRY
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSCQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
	AUGER.	LAPICQUE.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
G. URBAIN	T	Chimie générale.	H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
Emile BOREL	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN	T	Chimie physique.	PAUTHENIER		Physique (P. C. B.)
E. CARTAN	T	Géométrie supérieure.	DE BROGLIE	T	Théories physiques.
A. COTTON	T	Recherches physiques.	CHRÉTIEN		Optique appliquée.
J. DRACH	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB		Chimie générale.
Charles PÉREZ	T	Zoologie.	LABROUSTE		Physique du Globe.
E. RABAUD	T	Biologie expérimentale.	PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD		Chimie minérale.	VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES	T	Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM	T	Botanique.	GARNIER	T	Mathématiques générales.
G. JULIA	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PERÈS		Mécanique théorique des fluides.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.	HACKSPILL		Chimie (P. C. B.)
A. MICHEL-LÉVY	T	Pétrographie.	LAUGIER	T	Physiologie générale.
H. BÉNARD	T	Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT		Technique Aéronautique.
A. DENJOY	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	M. CURIE		Physique (P. C. B.)
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD	T	Hautes températures.
Eugène BLOCH	T	Physique.	CHAZY	T	Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT	T	Physique théorique et physique céleste.	H. GAULT		Chimie (P. C. B.)
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	CROZE		Recherches physiques.
A. DEBIERNE	T	Physique Générale et Radioactivité.	DUPONT	T	Théories chimiques.
A. DUFOUR	T	Physique (P. C. B.)	LANQUINE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
L. DUNOYER		Optique appliquée.	VALIRON		Mathématiques générales.
A. GUILLIERMOND	T	Botanique.	BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
M. JAVILLIER	T	Chimie biologique.	MILLOT		Biologie animale (P. C. B.)
ROBERT-LÉVY	T	Physiologie comparée.	F. PERRIN		Théories physiques.
F. PICARD		Zoologie (Evolution des êtres organisés).	VAVON		Chimie organique.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
Ch. JACOB	T	Géologie.	CHATTON	T	Biologie maritime.
P. PASCAL	T	Chimie minérale.	AUBEL		Chimie biologique.
M. FRÉCHET	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	Jacques BOUCCART		Géographie physique et Géologie dynamique.
E. ESCLANGON	T	Astronomie	M ^{me} JOLIOT-CURIE		Physique générale et Radioactivité.
			PLANTÉFOL		Biologie végétale (P. C. B.)
			CABANNES		Enseignement de Physique.
			GRASSÉ		Biologie animale (P. C. B.)
			PRÉVOST		Chimie (P. C. B.)

Secrétaire. A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A MES PARENTS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR TABOURY

PREMIÈRE THÈSE

**INFLUENCE DU BROMURE DE GLUCINIUM
DANS LA BROMURATION DE COMPOSÉS
CYCLIQUES ET DANS QUELQUES RÉACTIONS
DE SYNTHÈSES**

INTRODUCTION

En 1862, Hugo Müller (1), étudiant l'action du chlore sur le benzène, observa que la présence d'iode favorise la substitution du chlore; il signala (2) la formation d'hexachlorobenzène qu'obtinrent également Jungfleisch (3), puis, Berthelot (4). Ces propriétés catalytiques furent utilisées par Beilstein (5) pour préparer le bromotoluène débarrassé de bromure de benzyle. En présence d'iode, le sulfure de carbone chauffé avec du brome se transforme en tétrabromure de carbone (Bolas et Grove) (6), tandis qu'à froid il donne du perchloromercaptan (Klason) (7). F. Krafft et V. Merz (8) employèrent ce catalyseur à la chloruration complète du propane, de l'isobutane, du cumène et du cymène; G. Ruoff (9), à celle de nombreux composés aromatiques et E. Gessner (10), à la bromuration complète du benzène, du toluène, de l'azobenzène, du phénol, du naphthalène et de la diphénylamine.

En 1864, Schiel (11) signala l'action catalytique du charbon de bois qui lui permit d'obtenir de l'oxychlorure de carbone, au moyen du chlore et de l'oxyde de carbone; le noir animal fournit à Paterno (12) de meilleurs résultats et Damoiseau (13) réalisa la chloruration du chlorure d'éthyle et la bromuration du bromure d'éthyle en employant un charbon résultant de la calcination d'un mélange de sang desséché et de carbonate de potassium.

Auger et Behal (14) indiquèrent que le soufre facilite la chloruration de l'acide acétique qui se transforme en acide monochloracétique; puis, Genvresse effectua, en présence de soufre, la bromuration des acides acétique, propionique, butyrique (15), des oxydes d'éthyle, d'isoamyle (16) et, Edinger (17), celle de quelques composés aromatiques.

Le sulfure de carbone favorise la formation de produits d'addition et de substitution, dans l'action du

brome sur les acides formique et acétique, ainsi que le montrèrent C. Hell et O. Mulhäuser (18).

Au moyen de chlorure d'antimoine, H. Müller (19) effectua la chloruration totale du benzène; Beilstein et Kurbatov (20) transformèrent, dans un courant de chlore, le nitrobenzène en chloronitrobenzène, Weber et Söllscher (21), le diphényle en décachlorodiphényle. Brüner (22) employa le chlorure, puis le bromure d'antimoine pour obtenir du monobromobenzène.

Le chlorure de phosphore, qui facilite la substitution du chlore dans la chaîne latérale du toluène, permit à H. Erdmann (23) de transformer l'orthochlorotoluène en orthochlorochlorure de benzyldène. C. Hell (24), J. Volhard (25), puis E. Fischer et A. Mouneyrat (26) employèrent le bromure de phosphore pour bromer des acides organiques. Brüner (22) obtint du monobromobenzène au moyen du chlorure, puis du bromure de phosphore.

Le chlorure de molybdène fut utilisé par B. Aronheim (27) pour préparer du paradichlorobenzène.

Pétricou (28) réalisa une chloruration plus avancée du benzène, jusqu'à l'hexachlorobenzène, au moyen de l'étain qui se transforme en chlorure stannique.

En présence de chlorure de thallium (Brüner) (22) ou de chlorure de zinc (Schiaparelli) (29) le brome, agissant sur le benzène, peut former du monobromobenzène.

A. G. Page (30) signala, à propos de la chloruration du benzène et du nitrobenzène, l'action catalytique du chlorure ferrique qu'utilisa ensuite Scheufelen (31), pour préparer du paradibromobenzène. Avec le bromure ferrique, ont été obtenus du monobromobenzène (Brüner) (22), des crésols bromés (Zincke et Wiederhold) (32), (Zincke et Hedenström) (33), (Claus et Hirsch) (34).

Le chlorure d'aluminium dont Friedel et Crafts indiquèrent, dès 1877, (35) les remarquables propriétés qui sont à l'origine de la découverte de leur méthode de synthèse, fut souvent employé, par la suite, comme catalyseur d'halogénéation; avec lui, Greene (36) obtint du monobromobenzène, du mo-

noidobenzène, Leroy (37), différents bromobenzènes, Mouneyrat et Pouret (38 (39), des dérivés chlorés et chlorobromés du benzène.

Utilisant les propriétés catalytiques du bromure d'aluminium signalées, en 1877, par Gustavson (40), dans la bromuration de quelques carbures aromatiques, Brüner (22) prépara du monobromobenzène, Roux (41), de l'hexabromonaphtalène; F. Bodroux réalisa la bromuration de nombreux carbures (42) (43) et phénols (44), puis, en collaboration de M.-F. Taboury (45), celle de divers composés hydroaromatiques.

Cohen et Dakin (46) étudièrent l'action du brome, puis du chlore sur le benzène, en présence d'amalgame d'aluminium.

Une longue liste de catalyseurs fut publiée en 1886, puis, complétée en 1887, par C. Willgerodt (47); outre des corps précédemment signalés, cet auteur indiqua comme favorisant la substitution du chlore dans le benzène: le brome, le tellure, l'acide méta-antimonique, les sulfures d'antimoine, l'or, le sulfate ferreux, les oxydes ferreux et ferrique, le sulfure de fer, l'acide stannique, l'indium, le gallium et, comme agents facilitant l'addition du chlore: l'hydrate d'alumine, l'alun, le bismuth, son oxychlorure et le gallium; enfin, sont sans action: l'oxygène, le sélénium, l'azote, le phosphore, l'arsenic, le carbone, le silicium, l'argent, l'acide borique, les métaux alcalins et leurs sels, les sels alcalino-terreux, le magnésium, le zinc, le cuivre, le mercure, l'alumine anhydre, le nickel, le cobalt, les oxydes de molybdène, le tungstène, le platine, le plomb, le chrome et ses dérivés, le manganèse et son peroxyde.

Brüner (48) signala également que le chrome et ses dérivés n'ont pas de propriétés catalytiques. Par contre, le manganèse non combiné serait, d'après F. Du-celliez, L. Gay et A. Raynaud (49), un catalyseur de bromuration du benzène, du toluène, du xylène.

Les halogénures de glucinium n'ayant pas été étudiés jusqu'ici au point de vue de leurs propriétés catalytiques, j'ai entrepris, sur les conseils de M. le Professeur Taboury, de rechercher l'influence du bro-

mure de glucinium dans la bromuration de composés cycliques, puis dans quelques réactions de synthèses.

Le présent travail comprend les divisions suivantes :

- Chapitre I. — Préparation du bromure de glucinium.
- Chapitre II. — Action de masses croissantes de bromure de glucinium en vue de l'obtention de monobromobenzène.
- Chapitre III. — Bromurations en présence de bromure de glucinium.
- Chapitre IV. — Bromurations en présence de glucinium et d'oxyde d'éthyle.
- Chapitre V. — Propriétés antioxygènes de quelques bromophénols vis-à-vis du sulfite de sodium.
- Chapitre VI. — Influence du bromure de glucinium dans diverses réactions de synthèses.
- Chapitre VII. — Effet Raman de quelques dérivés benzéniques halogénés.

Ces recherches ont été effectuées à la Faculté des Sciences de Poitiers, dans le laboratoire de M. le Professeur Taboury qui m'accueillit avec bienveillance et dont les conseils ne me firent jamais défaut. Qu'il me soit permis, en lui dédiant ce travail, de lui adresser mes remerciements les plus vifs et l'hommage de ma profonde gratitude. Je remercie également Félix Taboury, son fils, qui me prodigua de précieux avis et qui s'intéressa particulièrement à l'installation de la spectrographie Raman.

CHAPITRE I

PRÉPARATION DU BROMURE DE GLUCINIUM

Le bromure de glucinium a été jusqu'ici obtenu par action de la vapeur de brome sur le métal (Wöhler) (50) ou sur un mélange de glucine et de charbon (Humpidge) (51) ou sur le carbure de glucinium (Lebeau) (52) ; il a encore été préparé en faisant agir sur le carbure de glucinium soit la vapeur de brome entraînée par un courant d'hydrogène (J. M. Schmidt) (53), soit l'acide bromhydrique gazeux (Lebeau) (52) ; cet acide transforme le chlorure de glucinium en bromure (J. M. Schmidt) (54).

L'industrie chimique fournissant actuellement le glucinium à un prix relativement abordable, le bromure utilisé a été obtenu en faisant agir sur le métal à chaud des vapeurs de brome entraînées par un courant d'hydrogène. Cet hydrogène qui provenait de l'action de l'acide sulfurique étendu sur du zinc, était purifié par son passage à travers une série de flacons renfermant de l'eau, du permanganate de potassium en milieu alcalin, du bichromate de potassium en milieu acide et enfin de l'acide sulfurique. A la suite étaient placés un tube à tournure de cuivre chauffée et un tube à ponce phosphorique. Puis, l'hydrogène barbotait dans un flacon de brome, et le mélange gazeux passait dans un tube mesurant 60 cm. de long et 2 cm. de diamètre intérieur, chauffé par un four électrique sur la première moitié de sa longueur ; dans ce tube avait été introduite une nacelle renfermant le métal en très menus morceaux.

Il est indispensable que l'intérieur de l'appareil soit exempt d'humidité.

La température était maintenue aux environs de 450° ; la réaction commence vers 385°. Le bromure de glucinium se sublime dans la partie froide du

tube : une très faible quantité est entraînée par l'acide bromhydrique en excès qui se dégage et qui est envoyé dans un tirage. Si le bromure formé vient à obstruer le tube, il suffit de déplacer celui-ci de quelques centimètres vers l'intérieur du four : une sublimation ne tarde pas à se produire. A la fin de l'opération, des cendres restent dans la nacelle (la substance employée renfermait 98 % de glucinium pur).

En opérant avec 0 g. 8 de cette substance, on recueille en moyenne au bout d'une heure 10 g. 5 de bromure; le rendement est d'environ 70 %; il peut atteindre quelquefois 80 %.

Ce procédé permet donc d'obtenir rapidement du bromure de glucinium avec un rendement satisfaisant; dans une préparation récente, J. M. Schmidt (53), faisant agir le brome et l'hydrogène sur le carbure de glucinium porté à 1000-1100°, obtenait en 4 heures, un peu plus de 3 g. seulement de bromure, à partir de 5 g. de carbure.

Analyse :

Substance I : 0,1642 — BrAg : 0,361

Substance II : 1,642 — GlO : 0,250

	Br %	Gl %
trouvé	93,55	5,49
calculé pour Br ² Gl	94,67	5,33

Le déficit en brome doit être attribué au fait que le bromure de glucinium est extrêmement hygroscopique; malgré les précautions prises, il y a une perte d'acide bromhydrique. Dans l'analyse du chlorure de glucinium qui présente une difficulté analogue, J. M. Schmidt (55) signale des écarts de plus de 1 % en chlore; C. Matignon et M. Piettre (56) se bornent à doser le glucinium.

Une analyse qualitative a révélé la présence de traces de fer. Le précipité que donne l'ammoniaque avec la solution de bromure de glucinium ne se dissout pas intégralement dans une liqueur bouillante de bicarbonate de sodium à 10 %. Or, l'hydroxyde de glucinium est soluble dans cette liqueur, tandis que les hydroxydes de fer et d'aluminium ne le sont pas (Parsons et Barnes) (57). D'autre part, le ferrocya-

nure de potassium donne une légère teinte bleu clair ; le sulfocyanure de potassium atteste également la présence d'un peu de fer, environ 1/8000 par comparaison des teintes. Après séparation du fer, dans la solution de bromure de glucinium, par la potasse en excès, l'aluminium a été recherché au moyen de l'acétate d'ammonium et de tanin, suivant le procédé de L. Moser et M. Niessner (58) ; le résultat a été négatif ; en outre, l'alizarine n'a pas donné de coloration rouge.

Le fer constituait la principale, sinon la seule impureté.

Il a été vérifié que ces traces de fer n'interviennent nullement dans les propriétés catalytiques observées par la suite.

CHAPITRE II

ACTION DE MASSES CROISSANTES DE BROMURE DE GLUCINIUM DANS LA PRÉPARATION DU MONOBROMOBENZÈNE

Divers catalyseurs permettent d'obtenir du monobromobenzène par bromuration du benzène : l'iode (Michaelis et Graeff) (59) (Schramm) (60), l'amalgame d'aluminium (Cohen, Dakin) (46), le chlorure de zinc (Schiaparelli) (29), le chlorure d'aluminium (Greene) (36), (Leroy) (37), les chlorures d'antimoine, de phosphore, de thallium, les bromures d'aluminium, de phosphore, d'antimoine, de fer (Brüner) (22), le manganèse (Gay, Ducelliez, Raynaud) (49).

Le bromure de glucinium est-il un catalyseur de bromuration du benzène ?

Dans un ballon muni d'un entonnoir à brome et d'un réfrigérant ascendant que prolongeait un tube permettant de recueillir, par dissolution dans l'eau, l'acide bromhydrique dégagé, étaient introduits du bromure de glucinium, du benzène, puis, lentement du brome. Appareil et substances avaient été au préalable soigneusement desséchés.

Un léger excès de benzène était employé :

C^6H^6 : 86 g. Br : 160 g.

Pour comparer l'influence de différentes masses de bromure de glucinium utilisées dans les mêmes conditions de température, le ballon était placé sur un bain-marie maintenu à l'ébullition. L'addition régulière du brome au benzène bouillant durait vingt minutes. La marche de la réaction était suivie par la

mesure de la quantité d'acide bromhydrique dégagé : il suffisait pour cela, de maintenir le tube à dégagement à un demi-centimètre au-dessus de la surface de l'eau remplissant à moitié un ballon d'un litre placé sur un plateau d'une balance.

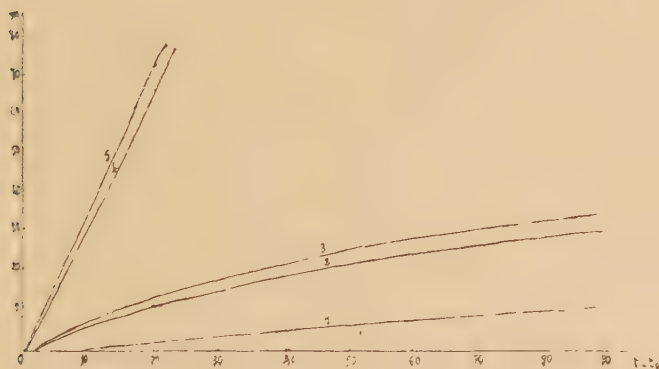
Dans le tableau suivant, ont été consignés, pris parmi de nombreux essais, quelques résultats obtenus en faisant varier la masse de bromure de glucinium de 0 à 4 g., toutes choses égales par ailleurs.

m masse de bromure de glucinium en g.

m' masse d'acide bromhydrique en g.

t-t₀ temps en minutes à partir du début de l'opération.

m=0		m=2,5		m=3		m=3,5		m=4	
t-t ₀	m'	t-t ₀	m'	t-t ₀	m'	t-t ₀	m'	t-t ₀	m'
10	0	2	0	2	0	1 2	0	1/2	0
20	2	10	5	10	7	5	12	5	15
30	3	20	10	20	12	10	29	10	33
40	4	30	14	30	18	15	45	15	53
50	5	40	19	40	23	20	66	20	73
60	7	50	21	50	26	23	79	22	79
70	8	60	24	60	28	25	80	25	80
80	9	70	27	70	31				
90	10	80	28	80	32				
		90	30	90	34				
Courbe n° 1		Courbe n° 2		Courbe n° 3		Courbe n° 4		Courbe n° 5	



Deux opérations effectuées, semble-t-il, dans les mêmes conditions, ne donnent pas des résultats identiques; ils sont cependant voisins. Or, comme le bromure de glucinium est insoluble dans le benzène, le monobromobenzène et le brome, il n'agit que par sa surface et l'on doit vraisemblablement attribuer l'anomalie constatée à l'état de division différent du catalyseur d'une opération à l'autre. Néanmoins, de l'allure générale des courbes fournies par les données du tableau, on peut conclure que :

1) le bromure de glucinium est un catalyseur de bromuration du benzène,

2) son action, faible jusqu'à 3 g. (dans les conditions expérimentales indiquées), croît brusquement pour une masse légèrement supérieure. Alors qu'avec 3 g. il faut une heure et demie pour recueillir 34 g. d'acide bromhydrique, avec 3 g. 5 la réaction est terminée en 25 minutes. En employant 4 g. de catalyseur, la réaction est limitée par la vitesse d'écoulement du brome. On peut donc faire combiner une molécule-gramme de benzène avec un atome-gramme de brome en moins de vingt minutes.

Lorsque 80 g. d'acide bromhydrique eurent été recueillis, le contenu du ballon fut additionné d'eau légèrement acidifiée par de l'acide chlorhydrique pour détruire le peu de glucine formée par hydrolyse du bromure de glucinium. Après décantation, le liquide fut lavé à l'eau, puis à la soude, pour faire disparaître la faible quantité de brome qui reste en solution, et enfin à l'eau. L'entraînement par un courant de vapeur d'eau a fourni un liquide qui, après séchage sur du sulfate de sodium anhydre, fut soumis à une distillation fractionnée. On obtint ainsi 76 g. 5 d'un corps bouillant à 155° et ayant pour indice de réfraction $n_D^{20} = 1,5602$.

Le dosage du brome confirma qu'il s'agissait de monobromobenzène.

Substance : 0,322

	trouvé	calculé pour C^6H^5Br
BrAg : 0,384 — Br %	50,75	50,95

D'autre part, à la fin de l'entraînement à la vapeur d'eau on avait recueilli 4 g. de paradibromobenzène.

En l'absence de bromure de glucinium, toutes choses égales par ailleurs, il se forme seulement 8 g. de monobromobenzène.

En résumé :

	C^6H^5Br	Rendement p. r. Br
Avec Br^2Gl	76 g. 5	49 %
Sans Br^2Gl	8 g.	5 %

CHAPITRE III

BROMURATIONS EN PRÉSENCE DE BROMURE DE GLUCINIUM

I. — Action limitée du brome à chaud

Benzène

a) Préparation de dibromobenzènes

Dans l'appareil décrit précédemment, j'ai fait réagir les masses de substances théoriquement nécessaires :

C^6H^6 : 39 g. Br : 160 g. Br^2Gl : 4 g.

Le contenu du ballon fut ensuite soumis aux traitements habituels, puis, essoré sur la trompe. La partie solide fournit, après cristallisation dans l'alcool éthylique, 46 g. de paradibromobenzène.

$F = 87^\circ$ $E_{759} = 219^\circ$.

Dosage du brome.

Substance : 0,296

	trouvé	calculé pour $C^6H^4Br^2$
BrAg : 0,470	Br % 67,57	67,80

D'autre part, l'essorage permit d'obtenir 35 g. d'un liquide constitué par du monobromobenzène tenant en solution du dibromobenzène; il abandonna à la distillation 2 g. de paradibromobenzène. Au total 48 g. de paradibromobenzène furent recueillis dans cette opération.

Ce corps a été déjà obtenu en employant comme catalyseur de bromuration l'iode (Jannasch) (61), (Brüner) (62), le chlorure d'aluminium (Leroy) (37), le chlorure ferrique (Scheufelen) (31). Avec ce dernier, le rendement par rapport au benzène est de 35 % (d'après J. Dupont, P. Freundler, R. Marquis (63)).

Le bromure de glucinium a permis un rendement de 41 %, qui s'est élevé, d'ailleurs, à 83 %, comme il sera indiqué plus loin.

Leroy (37), opérant avec du chlorure d'aluminium obtenait à côté du paradibromobenzène, une quantité notable de métadibromobenzène (130 g. pour 1340 g. de brome).

Pour rechercher la présence des isomères, de plus grandes masses de substances ont été utilisées :

C^6H^6 : 312 g. — Br : 1280 g. — Br^2Gl : 5 g. 5.

La réaction fut arrêtée au bout de sept heures. Du produit, traité comme précédemment, ont été extraits. d'une part, 318 g. de paradibromobenzène, tandis que, d'autre part, la partie liquide, soumise à une distillation fractionnée, a donné les résultats suivants :

de 154 à 156° : 173 g. de monobromobenzène

aux environs de 220° : 99 g. d'un corps solide imprégné d'un liquide huileux. Ces 99 g. fournirent, après essorage, 64 g. de paradibromobenzène et 30 g. d'un liquide bouillant entre 219 et 223° sous 760 mm. de mercure.

Le dosage du brome dans ce liquide donna les nombres suivants :

Substance : 0,318 BrAg : 0,5085

	trouvé	calculé pour $C^6H^4Br^2$
Br %	68,04	67,80

Pour en éliminer le paradibromobenzène, on procéda à une sulfonation : le liquide fut traité par l'acide sulfurique fumant qui a la propriété d'attaquer l'ortho et le méta, alors qu'il dissout le para, puis fut jeté dans l'eau : le para précipite. Le filtrat, qui renfermait en solution le dérivé sulfoné, fut concentré, puis traité par un courant de vapeur d'eau et enfin, distillé. On recueillit ainsi vers 220°, 5 g. d'un liquide plus dense que l'eau ayant la composition d'un dibromobenzène.

Substance : 0,304 BrAg : 0,4715

	trouvé	calculé pour $C^6H^4Br^2$
Br %	67,75	67,80

Refroidi au moyen de glace ou d'un mélange de glace et de sel marin, il s'est partiellement solidifié à des températures variables voisines de 0° , ce qui ne permettait pas de conclusion satisfaisante.

Cette détermination des isomères a été faite au moyen de l'effet Raman. Ayant préparé séparément chacun d'eux (chapitre VII), j'en ai obtenu le spectre; puis, a été étudié celui du liquide recueilli à l'essorage et bouillant entre 219 et 223° . On y reconnaît aisément, outre les raies du paradibromobenzène, celles de l'orthodibromobenzène.

Donc la bromuration du benzène effectuée en présence de bromure de glucinium dans le but de préparer du paradibromobenzène, produit également, une très petite quantité d'orthodibromobenzène.

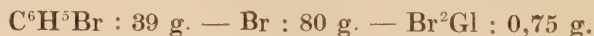
b) *Essais de préparation de dérivés bromés supérieurs*

Le tribromo-1.2.4-benzène a été déjà obtenu dans la bromuration du benzène, en présence de chlorure ferrique (Scheufelen) (31) ou de chlorure d'aluminium (Leroy) (37). L'hexabromobenzène a été préparé au moyen de l'iode (Merz et Gessner) (64), (Gessner) (10), du chlorure ferrique (Scheufelen) (31), du bromure d'aluminium (Gustavson) (40).

En faisant réagir les quantités théoriques qu'exigerait la formation de tribromobenzène



j'ai obtenu 66 g. de paradibromobenzène cristallisé, mais, pas de tribromobenzène. Le rendement net en paradibromobenzène est ainsi passé de 41 à 83 %, par rapport au benzène, et de 41 à 56 % par rapport au brome. Le monobromobenzène, qui accompagne le paradibromobenzène lorsqu'on prépare ce dernier avec des proportions théoriques de substances, doit être transformé en paradibromobenzène par l'excès de brome, en présence de bromure de glucinium. Cette hypothèse a été vérifiée en chauffant pendant trois heures, au bain-marie :



Il s'est formé 32 g. de paradibromobenzène.

Dans le but de préparer des dérivés bromés supé-

rieurs du benzène, différents essais ont été effectués sans succès : modification des proportions des corps réagissants, élévation de la température, augmentation de la durée de la réaction, augmentation de la masse du catalyseur ; dans tous les cas, une cristallisation fractionnée n'a fourni que du paradibromobenzène.

Monochlorobenzène

Quantités utilisées : C^6H^5Cl : 55 g. — Br : 78 g. — Br^2Gl : 4 g.

Au bout d'une heure environ, le dégagement d'acide bromhydrique se ralentissant, bien que la masse théorique ne fut pas entièrement recueillie, le bain-marie fut remplacé par un bain de sable pour maintenir pendant une demi heure une ébullition modérée. Après les traitements ordinaires, un essorage à la trompe fournit, d'une part, un corps solide, cristallisant en grandes lames transparentes dans l'alcool éthylique, ayant pour point de fusion $65^{\circ},5$ et pour point d'ébullition 196° .

C'est le parachlorobromobenzène qu'ont obtenu Mouneyrat et Pouret (39) en utilisant comme catalyseur le chlorure d'aluminium et Cohen et Dakin (46) l'amalgame d'aluminium.

Dosage des halogènes.

Substance : 0,287— $ClAg + BrAg$: 0,492

	trouvé	calculé pour C^6H^5ClBr
$Cl + Br$ % :	59,73	60,31

D'autre part, furent recueillis 18 g. de liquide qui, distillé, fournit du monochlorobenzène non transformé, puis vers 196° , 8 g. de parachlorobromobenzène imprégné d'un liquide dans lequel ont été dosés les halogènes.

Substance : 0,3275 $ClAg + BrAg$: 0,563

	trouvé	calculé pour C^6H^5ClBr
$Cl + Br$ % :	59,90	60,31

C'est un mélange de chlorobromobenzènes qui bout entre 195 et 199° et tient en solution du parachlorobromobenzène. Son spectre Raman (chapitre VII) a permis de déceler la présence d'ortho-chlorobromobenzène.

Au total ont été recueillis 58 g. de parachlorobromobenzène, soit un rendement de 62 %.

Avec un grand excès de brome, il n'a pas été obtenu de dérivés bromés supérieurs.

Monoiodobenzène

Le monoiodobenzène utilisé a été préparé en faisant agir l'iodure de potassium sur le diazoïque obtenu en traitant l'aniline par l'acide chlorhydrique et le nitrite de sodium (Gattermann) (65).

Les quantités suivantes furent chauffées demi-heure environ au bain-marie :

C^6H^5I : 40 g. — Br : 32 g. — Br^2Gl : 4 g.

Après les traitements habituels, une cristallisation fractionnée dans l'alcool éthylique fournit 28 g. d'un solide fondant à 91° .

Dosage des halogènes :

Substance : 0,335

	trouvé	calculé pour C^6H^4BrI
BrAg : 0,2205 — Br %	28,01	28,27
I Ag : 0,2767 — I % :	44,64	44,88

Il s'agit donc du parabromoiiodobenzène obtenu par Hirtz (66) dans la bromuration du monoiodobenzène. Le rendement dépasse 50 %. L'influence du bromure de glucinium est très nette, car en son absence au bout de deux heures d'ébullition du bain-marie, c'est-à-dire d'un temps quatre fois plus grand, le rendement n'est que de 28 %.

Après l'essorage à la trompe, avaient été recueillis 18 g. d'un liquide plus dense que l'eau qui fournit, à la distillation vers 188° , du monoiodobenzène non attaqué, puis, entre 252 et 257° , 1 g. environ de parabromoiiodobenzène et quelques grammes d'un liquide renfermant des isomères, dans lequel furent dosés les halogènes.

Substance : 0,3888

	trouvé	calculé pour C^6H^4BrI
BrAg : 0,2565 Br % :	28,07	28,27
I Ag : 0,3205 I % :	44,55	44,88

Orthodichlorobenzène

Si l'on chauffe pendant deux heures :

$C^6H^4Cl^2$ (1.2) : 50 g. — Br : 100 g. — Br^2Gl : 4 g.

l'orthodichlorobenzène n'est pas attaqué.

Paradichlorobenzène

Le résultat est également négatif dans des conditions analogues.

Naphtalène

La bromuration du naphtalène, en présence d'iode (Gessner) (10) ou de chlorure d'aluminium (Roux) (41), fournit de l'hexabromonaphtalène.

Pour étudier l'influence du bromure de glucinium ont été utilisés :

$C^{10}H^8$: 12 g. — Br : 150 g. — Br^2Gl : 4 g.

La réaction est vive au début ; lorsqu'elle se ralentit on chauffe au bain-marie, puis, modérément, au bain de sable ; elle paraît terminée au bout d'une heure. Après les traitements habituels et entraînement à la vapeur d'eau, fut obtenu un mélange de naphtalènes bromés difficiles à isoler. Par dissolution fractionnée dans l'éther, puis, cristallisation fractionnée dans le benzène, fut séparée une faible quantité d'un tétrabromo-1.5. ? ?-naphtalène fondant à 235° et signalé en 1931 par J. Salkind et M. Belikoff (67).

Dosage du brome :

Substance : 0,166

trouvé calculé pour $C^{10}H^4Br^4$

BrAg : 0,280 Br % : 72,08 72,07

Il se forme également des dérivés bromés supérieurs ainsi que le montre un dosage du brome, mais ils n'ont pas été isolés dans un état de pureté satisfaisant.

Cyclohexane

Le bromure de glucinium (5 g.) ne favorise pas la bromuration du cyclohexane (30 g.). Il ne se produit qu'un dégagement insignifiant d'acide bromhydrique

et le cyclohexané est retrouvé inaltéré même après quatre heures d'ébullition.

Méthylcyclohexane

Si l'on met en présence :

C^7H^{14} : 30 g. — Br : 55 g. — Br^2Gl : 4 g.

une réaction se produit à chaud seulement. Au bout d'une heure, l'atmosphère du ballon ne renferme plus de vapeurs de brome, la quantité d'acide bromhydrique recueillie correspond à la formation de $C^7H^{13}Br$. Après les traitements habituels, le liquide obtenu, plus dense que l'eau, distillé à la pression atmosphérique ou à une pression réduite laisse dégager de l'acide bromhydrique. On a étudié la partie qui bout de 100 à 102°, sous 761 mm. ou de 60 à 62° sous 110 mm.; or, ce liquide qui est moins dense que l'eau ne renferme que des traces de brome; son point d'ébullition et son indice de réfraction $n_D^{17} = 1,4330$ sont ceux du méthylcyclohexane. Il ne s'agit point de méthylcyclohexène, car en présence de brome il ne se produit pas une vive réaction; l'halogène ne se combine pas. Il faut donc admettre que le composé bromé qui s'est formé se détruit pendant la distillation et l'on ne recueille que du méthylcyclohexane non attaqué.

Nitrobenzène

Pendant six heures ont été chauffés à l'ébullition :

$C^6H^5NO^2$: 40 g. — Br : 60 g. — Br^2Gl : 4 g.

Il ne se forme pas de dérivé bromé. Le radical NO^2 protège le noyau benzénique de l'action du brome.

Acide benzoïque

Le résultat fut également négatif.

Quantités utilisées :

$C^6H^5 - COOH$: 30 g. — Br : 40 g. — Br^2Gl : 5 g.

II. — Action du brome en excès et à froid

Dans un matras à fond large ont été introduits successivement 3 g. de bromure de glucinium, 100 g. de brome, puis, lentement et en agitant 8 g. du corps à bromer. Récipients et substances étaient desséchés au préalable. Il se produit le plus souvent un dégagement d'acide bromhydrique; abondant, surtout au début, il dure plusieurs heures, le matras étant abandonné à la température du laboratoire. Au bout de six heures, en général, le contenu du matras était exposé à un courant d'air, qui enlevait la majeure partie du brome en excès, puis traité comme il a déjà été indiqué, par de l'eau aiguillée d'acide chlorhydrique, ensuite par une solution de soude.

Le dérivé bromé obtenu était soumis à une cristallisation fractionnée dans un solvant approprié.

Benzène

Au bout d'une heure seulement, on obtint 20 g. de paradibromobenzène; en laissant plus longtemps les corps en présence, le rendement n'est pas amélioré et il ne se forme que du paradibromobenzène.

Monochlorobenzène

La réaction est très faible à la température ordinaire. On recueille après trois heures de réaction 6 g., après 6 heures, 10 g. de parachlorobromobenzène. Il ne s'est pas formé de dérivé bromé supérieur.

Monoiodobenzène

Le bromure de glucinium ne paraît guère favoriser à froid la formation de parabromoiodobenzène; on en obtient au bout de trois heures, 5 g., c'est-à-dire à peu près autant que si l'on opère en l'absence de bromure de glucinium.

Toluène

On recueillit 14 g. d'un corps solide qui cristallise dans l'éther, le benzène, l'alcool éthylique et qui fond à 113°.

Dosage du brome.

Substance : 0,267

	trouvé	calculé pour $C^7H^5Br^3$
BrAg : 0,457	Br % : 72,88	72,95

C'est le tribromo-2.4.5-méthyl-1-benzène obtenu par Miller (68) en faisant agir le brome sur le para-bromotoluène.

Au bout de huit heures, il se forme 16 g. du même produit.

Xylènes

La bromuration de chacun des xylènes fournit un mélange de dérivés substitués d'où le xylène tétrabromé a été isolé par une dissolution fractionnée au moyen de l'éther ordinaire dans lequel il est peu soluble.

Orthoxylène

Avec l'orthoxylène on recueille en opérant comme il vient d'être indiqué 15 g. d'un produit qui cristallise dans l'alcool éthylique, l'orthoxylène et qui fond à 255° .

Dosage du brome.

Substance : 0,209

	trouvé	calculé pour $C^8H^6Br^4$
BrAg : 0,371 —	Br % : 75,56	75,83

C'est donc le tétrabromo-3.4.5.6-diméthyl-1.2-benzène déjà obtenu dans la bromuration de l'orthoxylène en présence d'iode par Jacobsen (69) ou en présence de bromure d'aluminium par Blümlein (70).

Métaxylène

Le rendement est plus faible ; après lavage à l'éther il reste 4 g. d'un solide peu soluble même à chaud dans l'alcool éthylique, beaucoup plus dans le métaxylène. Il cristallise dans ces solvants et fond à 244° . Le dosage du brome confirme qu'il s'agit du tétrabromo-2.4.5.6-diméthyl-1.3-benzène que F. Bodroux (42) a obtenu en employant comme catalyseur le bromure d'aluminium.

Substance : 0,273

	trouvé	calculé pour $C^8H^6Br^4$
BrAg : 0,484 — Br % :	75,56	75,83

Paraxylène

Après les traitements déjà indiqués et une cristallisation fractionnée dans le chloroforme, on obtint 18 g. de fines aiguilles peu solubles dans l'alcool éthylique bouillant, davantage dans le benzène, le toluène, les xylènes.

Point de fusion 253° .

Dosage du brome.

Substance : 0,3085

	trouvé	calculé pour $C^8H^6Br^4$
BrAg : 0,5475 — Br % :	75,52	75,83

Il s'est donc formé du tétrabromo-2.3.5.6-diméthyl-1.4-benzène déjà signalé dans la bromuration du paraxylène en présence soit d'iode (Jacobsen) (71) soit de bromure d'aluminium (F. Bodroux) (42).

Orthochlorotoluène

On recueille 14 g. d'un solide entraînable à la vapeur d'eau qui cristallise dans l'alcool éthylique, l'éther, le chloroforme, le benzène, l'iodure de méthyle. Point de fusion 98° .

Analyse :

Substance I : 0,2225 — H^2O : 0,0375 — CO^2 : 0,2405

Substance II : 0,202 — ClAg + BrAg : 0,369

	C %	H %	Cl + Br %
trouvé	29,43	1,87	68,74
calculé pour $C^7H^5ClBr^2$:	29,53	1,75	68,72

Cryométrie dans le benzène

Masse moléculaire	{	trouvée	275
		calculée pour $C^7H^5ClBr^2$	284,5

Une oxydation nitrique indiquée plus loin a prouvé que les atomes de brome ne sont pas fixés dans la chaîne, mais, il n'a pas été possible de déterminer leur position dans le noyau. A cet effet, différents

essais ont été tentés pour transformer en trioxytoluène, le chlorodibromobenzène obtenu : dans la potasse en fusion, il se volatilise partiellement, tandis que le reste paraît se détruire; cependant, un épuisement à l'éther de la solution acidifiée par l'acide chlorhydrique a révélé la formation de traces de phénol. Une ébullition de trois heures avec une lessive alcaline concentrée ne donna aucun résultat. Avec la potasse alcoolique, on observa des traces de phénol. Il en est de même si l'on substitue à l'alcool éthylique l'alcool benzylique qui permet d'opérer à plus de 200° , mais dans ce cas, on recueillit surtout de l'acide benzoïque résultant de l'action de la potasse sur l'alcool. Dans le but de convertir en tétraméthylbenzène le chlorodibromotoluène, celui-ci a été chauffé en présence d'iodure de méthyle, et de sodium, soit avec de l'éther ou du benzène, soit sans solvant; aucune réaction ne se produit, et au bout de six heures, le produit est retrouvé intact.

Par analogie avec le résultat de la bromuration du toluène, l'hypothèse suivante a été émise sur la position des atomes d'halogènes : le toluène ayant fourni du tribromo-2.4.5-toluène et le brome ne se substituant pas au chlore du noyau (cas du chlorobenzène, de l'ortho et du paradichlorobenzène), si l'on admet que la substitution du chlore ne modifie pas celle du brome dans les positions restantes, on peut supposer que la bromuration de l'ortho-chlorotoluène a donné un chloro-2-dibromo-4.5-méthyl-1-benzène.

Oxydation nitrique. Ce chlorodibromobenzène fut chauffé pendant 48 heures avec de l'acide nitrique de densité 1,2. Après neutralisation par la soude, filtration et acidification du filtrat le précipité fut traité par l'étain et l'acide chlorhydrique à chaud. On recueillit ainsi un solide blanc soluble dans l'alcool éthylique, l'acide acétique, peu soluble dans le benzène, le bromure d'éthylène, l'eau bouillante.

Point de fusion 190° .

Analyse :

Substance I : 0,2045 — H^2O : 0,0213 — CO^2 : 0,201

Substance II : 0,295 — $ClAg + BrAg$: 0,485

	C %	H %	Cl + Br %
trouvé	26,81	1,16	61,84
calculé pour $C^7H^3ClBr^2O^2$	26,71	0,95	62,16

Cryométrie dans l'acide acétique

Masse	} trouvée	301
moléculaire		calculée pour $C^7H^3ClBr^2O^2$ 314,5

Titration au moyen d'une solution de baryte.

Masse moléculaire trouvée 321 n.

C'est donc un monoacide.

J'ai essayé vainement de transformer cet acide chlorodibromobenzoïque en acide-phénol par une fusion alcaline : il ne s'en forme que des traces.

Conformément à l'hypothèse précédemment formulée sur la position des atomes d'halogènes du chlorodibromotoluène, je suppose que l'acide étudié est un acide chloro-2-dibromo-4.5-benzoïque.

Métachlorotoluène

Avec le métachlorotoluène, le rendement est faible; on recueille après évaporation 2 g. d'un solide cristallisé, soluble dans les solvants usuels et fondant à 96°.

Analyse.

Substance I : 0,1738 — CO^2 : 0,1878 — H^2O : 0,0305

Substance II : 0,2295 — $ClAg + BrAg$: 0,417

	C %	H %	Cl + Br %
trouvé	29,47	1,95	68,38
calculé pour $C^7H^3ClBr^2$	29,53	1,75	68,72

Cryométrie dans le benzène.

Masse moléculaire	} trouvée	278
		calculée pour $C^7H^3ClBr^2$ 284,5

Il s'est donc formé un chlorodibromotoluène, vraisemblablement un chloro-5-dibromo-2.4-méthyl-1-benzène pour des raisons analogues à celles qui ont été données lors de la bromuration de l'ortho-chlorotoluène.

Ce corps n'a pu être oxydé ni par l'acide nitrique étendu, ni par le permanganate de potassium en milieu alcalin.

Parachlorotoluène

Il se forme 16 g. d'un solide entraînable à la vapeur d'eau, légèrement lacrymogène en solution dans

l'alcool éthylique surtout, soluble dans les solvants usuels et fondant à 99° . En prolongeant jusqu'à 24 heures la durée de la réaction le rendement est presque théorique.

Analyse.

Substance I : 0,2115 — CO^2 : 0,2273 — H^2O : 0,0355

Substance II : 0,235 — $\text{ClAg} + \text{BrAg}$: 0,427

	C %	H %	Cl + Br %
trouvé	29,81	1,86	68,38
calculé pour $\text{C}^7\text{H}^5\text{ClBr}^2$	29,53	1,75	68,72

Cryométrie dans le benzène

Masse moléculaire	trouvée	290
	calculée pour $\text{C}^7\text{H}^5\text{ClBr}^2$	284,5

Cette bromuration a donc fourni un chlorodibromotoluène. Une oxydation nitrique l'a transformé en un acide benzoïque trihalogéné signalé plus loin, mais les essais tentés pour déterminer la position des atomes de brome dans le noyau n'ont pas donné des résultats différents de ceux de son isomère : il n'a pas été possible d'obtenir un trioxytoluène en quantité appréciable, ni un tétraméthylbenzène. Je suppose qu'il s'agit d'un chloro-4-dibromo-2.5-méthyl-1-benzène.

Chauffé pendant 48 heures avec de l'acide nitrique de densité 1,2, il fournit, après les traitements précédemment indiqués, un solide qui cristallise dans l'alcool éthylique, l'acide acétique et qui est peu soluble dans l'eau bouillante, le benzène, le bromure d'éthylène. Une oxydation par l'acide chromique en milieu acétique n'a donné qu'un rendement insignifiant.

Point de fusion : 185° .

Analyse.

Substance I : 0,2272 — CO^2 : 0,2205 — H^2O : 0,0233

Substance II : 0,333 — $\text{ClAg} + \text{BrAg}$: 0,546

	C %	H %	Cl + Br %
trouvé	26,47	1,14	61,70
calculé pour $\text{C}^7\text{H}^3\text{ClBr}^2\text{O}^2$	26,71	0,95	62,16

Cryométrie dans l'acide acétique

Masse	} trouvée	298
moléculaire		calculée pour $C^7H^3ClBr^2O^2$ 314,5

Tirage au moyen d'une solution de baryte

Masse moléculaire trouvée 319 n.

C'est donc un monoacide.

Je suppose qu'il s'agit de l'acide chloro-4-dibromo-2.5-benzoïque.

Dérivés nitrés

Avec le paranitrotoluène, le dinitro-2.4-méthyl-1-benzène, aucune réaction ne se produit et le corps initial est retrouvé inattaqué.

CHAPITRE IV

BROMURATIONS EN PRÉSENCE DE GLUCINIUM ET D'OXYDE D'ÉTHYLE

J'ai recherché s'il est possible d'éviter la préparation préalable du bromure de glucinium.

Le glucinium résiste à l'action du brome à la température ordinaire; cependant, ne forme-t-il pas, comme d'autres métaux, un composé d'addition avec le brome et l'éther ordinaire ?

Action du brome sur le glucinium en présence d'oxyde d'éthyle

Dans un ballon muni d'un entonnoir à brome et d'un réfrigérant ascendant prolongé par une colonne à ponce sulfurique, ont été introduits du glucinium pulvérisé, de l'éther anhydre, puis, goutte à goutte, du brome desséché.

Gl : 0,5 g. — $(C^2H^5)^2O$: 25 g. — Br : 10 g.

La réaction commence à froid; on chauffe environ trois heures au bain-marie. Deux couches liquides apparaissent : l'une inférieure, huileuse et de couleur orangée, l'autre, légèrement colorée et beaucoup plus fluide. Par refroidissement, il se forme dans la couche inférieure des cristaux se décomposant à l'air; ces cristaux sont solubles dans le benzène, le chloroforme, l'éther; ils sont détruits par l'eau. Pour les débarrasser de l'excès de liquide au sein duquel ils s'étaient formés, ils furent placés sur une plaque poreuse dans une atmosphère réduite saturée par des vapeurs d'éther anhydre.

Chauffés dans un courant d'air sec, ils laissent un résidu de glucine.

Substance I : 1,532.

Résidu sous l'action de la chaleur 0,1295
 GIO après dissolution par NO^3H
 et précipitation par NH^4OH 0,1292

	Gl %
trouvé	3,04
calculé pour $\text{Br}^2\text{Gl}[(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}]^2$	2,84

Analyse.

Substance II : 1,2485 — GIO : 0,106

Substance III : 0,3121 — BrAg : 0,3675

Substance IV : 0,200 — CO^2 : 0,2195 — H^2O : 0,1164

	Gl %	Br %	C %	H %
trouvé	3,06	50,11	29,91	6,47
calculé pour				

$\text{Br}^2\text{Gl}[(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}]^2$	2,84	50,47	30,28	6,31
--	------	-------	-------	------

Le même corps s'obtient en chauffant le bromure de glucinium avec de l'éther anhydre.

Ainsi donc, le brome agissant sur le glucinium en présence d'éther forme un composé d'addition

$\text{Br}^2\text{Gl}[(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}]^2$ dont j'ai recherché les propriétés catalytiques dans les bromurations qui suivent.

Action du brome en excès et à froid en présence de glucinium et d'oxyde d'éthyle

Le mode opératoire, analogue à celui qui a été déjà décrit, permet ici d'utiliser le métal sans le transformer préalablement en bromure.

Dans un matras entouré d'eau froide, étaient introduits successivement 0 g. 16 de glucinium pulvérisé, 100 g. de brome et goutte à goutte 10 g. d'éther anhydre. A la fin de la réaction, on ajoutait 8 g. du corps à bromer, puis, le matras était abandonné à la température du laboratoire durant six heures en général; son contenu était ensuite traité comme il a été indiqué précédemment. Si le dérivé bromé obtenu était liquide, le contenu de plusieurs matras était réuni, puis décanté, étendu d'éther, séché sur du sulfate de sodium anhydre et enfin soumis à une distillation fractionnée sous pression réduite.

Il a été vérifié que les bromurations réalisées en présence soit de bromure de glucinium, soit de sa combinaison étherée donnaient les mêmes dérivés bromés. Ainsi, le benzène fournit du paradibromobenzène et le toluène du tribromo-2.4.5-toluène avec des rendements à peu près équivalents.

En l'absence d'éther il ne se produit aucune action catalytique.

Ethylbenzène

L'éthylbenzène utilisé a été préparé en faisant agir du bromure d'éthyle sur du benzène en présence de chlorure d'aluminium (Béhal et Choay) (72). Soumis à la bromuration, il fournit un liquide dont on recueillit la portion bouillant à 188° , sous 21 mm. de mercure. C'est un corps huileux, incolore, qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

Substance I : 0,222 — CO^2 : 0,2284 — H^2O : 0,0412

Substance II : 0,274 — BrAg : 0,449

	C %	H %	Br %
trouvé	28,06	2,06	69,73
calculé pour $\text{C}^8\text{H}^7\text{Br}^3$:	27,99	2,04	69,97

Cryométrie dans le bromure d'éthylène

Masse moléculaire	trouvée	340
	calculée pour $\text{C}^8\text{H}^7\text{Br}^3$	343

Il s'est donc formé un tribromoéthylbenzène, dont la densité et l'indice de réfraction sont :

$$D_{17}^{17} = 2,075 \text{ — } n_D^{17} = 1,6310$$

Réfraction moléculaire	trouvée	58,89
	calculée pour $\text{C}^8\text{H}^7\text{Br}^3$ avec 3	
	liaisons éthyléniques	59,27

Pour déterminer la position des atomes de brome, une oxydation nitrique fut effectuée dans les conditions déjà indiquées; elle fournit un acide tribromobenzoïque fondant à 195° .

Par conséquent, la bromuration de l'éthylbenzène a donné vraisemblablement du tribromo-2.4.5-éthyl-1-benzène.

Propylbenzène

Cet hydrocarbure a été obtenu par l'action du monobromobenzène sur le bromure de propyle en présence de sodium et d'éther (Fittig, Schaeffer et Kőnig) (73).

Le liquide résultant de la bromuration fournit un tribromopropylbenzène dont le point d'ébullition est 197°, sous 21 mm. de mercure.

Analyse.

Substance I : 0,2435 — CO² : 0,2733 — H²O : 0,0548

Substance II : 0,2513 — BrAg : 0,8957

	C %	H %	Br %
trouvé	30,61	2,50	67,00
calculé pour C ⁹ H ⁹ Br ³ :	30,25	2,52	67,23

Cryométrie dans le benzène.

Masse moléculaire	trouvée	340
	calculée pour C ⁹ H ⁹ Br ³	357

Constantes physiques : D₁₇¹⁷ = 1,963 n_D¹⁷ = 1,6165

Réfraction moléculaire	trouvée	63,59
	calculée pour C ⁹ H ⁹ Br ³ avec 3	
	liaisons éthyliques	63,87

Une oxydation nitrique a transformé ce liquide en un acide tribromobenzoïque fondant à 195°; ce serait donc un tribromo-2.4.5-propyl-1-benzène.

Isopropylbenzène

Du bromure d'isopropyle préparé suivant les indications de M.-F. Taboury (74) réagissant sur du benzène en présence de chlorure d'aluminium (Konovalow) (75) fournit l'isopropylbenzène qui fut soumis à la bromuration.

On recueille un liquide qui bout à 190° à la pression de 22 mm. de mercure.

Analyse.

Substance I : 0,2089 — CO² : 0,236 — H²O : 0,0469

Substance II : 0,292 — BrAg : 0,4586

	C %	H %	Br %
trouvé	30,81	2,65	66,83
calculé pour C ⁹ H ⁹ Br ³ :	30,25	2,52	67,23

Cryométrie dans le benzène.

Masse moléculaire	} trouvée	343
		calculée pour $C^9H^9Br^3$ 357

Constantes physiques.

$$D_{17}^{17} = 1,956 \quad n_D^{17} = 1,6192$$

Réfraction moléculaire	} trouvée	64,04
		calculée pour $C^9H^9Br^3$ avec 3
		liaisons éthyléniques 63,87

Il s'agirait d'un tribromo-2.4.5-isopropyl-1-benzène puisqu'il a été transformé par l'acide nitrique étendu, en un acide tribromobenzoïque fondant à 195° .

Butylbenzène

Avec le butylbenzène qui a été obtenu au moyen du bromobenzène, du bromure de butyle et du sodium dans du benzène (Balbiano) (76) il a été recueilli un tribromobutylbenzène.

Analyse.

Substance I : 0,205 — CO^2 : 0,2461 — H^2O : 0,0554

Substance II : 0,233 — $BrAg$: 0,3515

	C %	H %	Br %
trouvé	32,74	3,00	64,20
calculé pour $C^{10}H^{11}Br^3$	32,25	2,96	64,69

Cryométrie dans le benzène.

Masse moléculaire	} trouvée	347
		calculée pour $C^{10}H^{11}Br^3$ 371

Constantes physiques.

$$E_{22} = 209^\circ \quad D_{17}^{17} = 1,859 \quad n_D^{17} = 1,6033$$

Réfraction moléculaire	} trouvée	68,58
		calculée pour $C^{10}H^{11}Br^3$ avec 3
		liaisons éthyléniques : 68,47

Le liquide étudié serait un tribromo-2.4.5-butyl-1-benzène ainsi que l'a montré une oxydation nitrique.

Amylbenzène

Cet hydrocarbure a été obtenu en faisant agir du bromure de benzyle sur du bromure de butyle normal

avec du sodium (Schramm) (77) et de l'éther (Radeliffe et Simpkin) (78).

Après la bromuration on recueillit un liquide bouillant à 234° sous 80 mm. de mercure, ayant pour indice de réfraction $n_D^{17} = 1,5962$ et qui serait pour des raisons analogues aux précédentes un tribromo-2.4.5-amyl-1-benzène.

Analyse.

Substance I : 0,221 — CO^2 0,2758 — H^2O 0,0694

Substance II : 0,2598 — BrAg : 0,380

	C %	H %	Br %
trouvé	33,97	3,49	62,24
calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{Br}^3$	34,29	3,38	62,34

Cryométrie dans le benzène.

Masse moléculaire	trouvée	370
	calculée pour $\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{Br}^3$	385

Orthoéthyltoluène

La rectification sous pression réduite du liquide résultant de la bromuration ne permet pas d'obtenir dans le distillat un produit défini; cependant, le résidu brun et visqueux qui bout au-dessus de 180° sous 30 mm. de mercure, abandonna, après séchage sur du plâtre, une très petite quantité de cristaux.

En prolongeant jusqu'à 24 heures la durée de la réaction et en utilisant 0 g. 25 de glucinium, je recueillis de cette façon, pour 16 g. d'orthoéthyltoluène, 12 g. d'un corps solide qui fut purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool éthylique. F. 112° .

Analyse.

Substance I : 0,254 — CO^2 : 0,230 — H^2H : 0,0475

Substance II : 0,186 — BrAg : 0,320

	C %	H %	Br %
trouvé	24,70	2,08	73,21
calculé pour $\text{C}^9\text{H}^8\text{Br}^4$	24,77	1,84	73,39

Cryométrie dans le benzène.

Masse moléculaire	trouvée	413
	calculée pour $\text{C}^9\text{H}^8\text{Br}^4$:	436

Le corps étudié est donc un tétrabromoéthyltoluène

vraisemblablement le tétrabromo-3.4.5.6-éthyl-2-méthyl-1-benzène.

Ainsi, le bromure de glucinium en milieu étheré, permet d'obtenir dans ce cas le dérivé tétrabromé, alors qu'en présence de bromure d'aluminium dont l'action est plus énergique, la plus grande chaîne est détruite et il se forme du toluène pentabromé (F. Bodroux) (42).

Paraéthyltoluène

Avec le paraéthyltoluène, il n'a pas été obtenu de produit défini.

Paradiéthylbenzène

Le paradiéthylbenzène utilisé fut obtenu au moyen du paradibromobenzène, de l'iodure d'éthyle et du sodium suivant les indications de Äschenbrandt (79). Traité par le brome en présence de glucinium et d'éther, il donna un corps solide qui cristallise dans l'alcool éthylique et qui fond à 114°. C'est le tétrabromo-2.3.5.6-diéthyl-1.4-benzène que Klages et Keil (80) obtinrent en faisant agir le brome sur le paradiéthylbenzène en présence de bromure d'aluminium.

Dosage du brome :

Substance I : 0,2748 — BrAg : 0,458

trouvé calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Br}^4$

Br % 70,92

71,11

Paracymène

La bromuration du paracymène fut effectuée au moyen de 0 g. 25 de glucinium; au bout de 24 heures, on recueillit à la distillation la portion bouillant de 216 à 218° sous la pression de 25 mm. de mercure.

Analyse.

Substance I : 0,203 — CO² : 0,2426 — H²O : 0,0495

Substance II : 0,2875 — BrAg : 0,435

[illegible]

trouvé

32,59 2,71 64,38

calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Br}^3$

32,34 2,96 64,69

Cryométrie dans le benzène.

Masse moléculaire	trouvée	864
	calculée pour $C^{10}H^{11}Br^3$	871

Il s'est donc formé un tribromoparaméthylisopropylbenzène.

Ce corps résiste à l'action du permanganate de potassium en milieu alcalin. Avec le permanganate en solution nitrique (acide de densité 1,2) ou avec le mélange sulfochromique, il se forme, après les traitements ordinaires, un léger précipité acide, mais la faible quantité de produit obtenu n'a pas permis d'en faire l'analyse.

Diphényle

Après 15 heures de réaction, on obtint une petite quantité d'un corps solide qui fut lavé à l'éther puis soumis à une cristallisation dans le benzène. Il est peu soluble dans l'alcool éthylique, même à chaud et fond à 164° .

Dosage du brome.

Substance : 0,216 — BrAg : 0,261		
	trouvé	calculé pour $C^{12}H^8Br^2$
Br %	51,42	51,28

Il s'est donc formé un dibromo-4.4'-diphényle obtenu sans catalyseur par Fittig (81).

Diphénylméthane

L'action du brome sur le diphénylméthane prolongée jusqu'à 24 heures en présence de 0 g. 25 de glucinium a donné un produit pâteux dont il fut impossible de tirer un corps défini; peu soluble dans l'alcool éthylique, davantage dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, le benzène il ne fournit pas de cristaux; chauffé sous pression réduite il se décompose et laisse un résidu charbonneux.

Triphénylméthane

Quelle que soit la durée de la réaction, demi-heure avec 0 g. 16 de glucinium, trois heures ou vingt heures avec 0 g. 25, le résultat est, comme dans le cas pré-

cèdent, un produit pâteux qui n'est pas entraînable à la vapeur d'eau et qui se résinifie après cette opération. Il ne cristallise pas dans l'alcool éthylique, l'éther, le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole et se décompose sous l'action de la chaleur même à pression réduite.

Diphényléthane dissymétrique

Tétraphényléthane symétrique

Ces deux hydrocarbures fournirent également un produit résineux.

Dibenzyle

Au bout de vingt-quatre heures, et en utilisant 0 g. 25 de glucinium, il a été recueilli un solide peu soluble dans les solvants usuels, d'où fut extrait après un lavage à l'éther ou à l'alcool et une cristallisation fractionnée dans le xylène, une faible quantité d'un hexabromodibenzyle fondant à 207°.

Analyse.

Substance I : 0,2118 — CO² : 0,2004 — H²O : 0,026

Substance II : 0,205 — BrAg : 0,351

	C %	H %	Br %
trouvé	25,80	1,36	72,86
calculé pour C ¹⁴ H ⁸ Br ⁶	25,61	1,22	73,17

Le mélange sulfochromique ne parvint pas à l'oxyder après une ébullition prolongée; avec le permanganate de potassum en milieu nitrique (acide de densité 1,2) il ne se forme que des traces d'acide.

Chlorure de benzyle

Par évaporation ou distillation sous pression réduite le liquide résultant de la bromuration abandonna un solide très soluble à froid dans le benzène, l'éther, le chloroforme et qui fut purifié par cristallisation dans l'alcool éthylique.

Point de fusion 62°.

Analyse.

Substance I : 0,2235 — CO^2 : 0,274 — H^2O : 0,0455Substance II : 0,299 — BrAg : 0,448

	C %	H %	Br %
trouvé	33,44	2,26	63,76
calculé pour $\text{C}^7\text{H}^6\text{Br}^2$:	33,60	2,40	64

Cryomètre dans le benzène.

Masse moléculaire	trouvée	233
	calculée pour $\text{C}^7\text{H}^6\text{Br}^2$	250

Ainsi le brome s'est substitué au chlore de la chaîne.

L'acide nitrique étendu a transformé le corps étudié en acide bromo-4-benzoïque.

Par conséquent, la bromuration du chlorure de benzyle a fourni le parabromobromure de benzyle que Schramm (82) obtint en faisant agir à la lumière solaire le brome sur le parabromotoluène.

Chlorure de benzylidène

Après douze heures de réaction, fut recueilli à la distillation un liquide bouillant de 185 à 187°, sous la pression de 45 mm. de mercure.

Analyse.

Substance I : 0,2515 — CO^2 : 0,238 — H^2O : 0,0388Substance II : 0,239 — BrAg : 0,409

	C %	H %	Br %
trouvé	25,81	1,71	72,82
calculé pour $\text{C}^7\text{H}^5\text{Br}^3$:	25,53	1,52	72,95

Cryomètre dans le benzène.

Masse moléculaire	trouvée	302
	calculée pour $\text{C}^7\text{H}^5\text{Br}^3$	329

Soumis à une oxydation nitrique, ce corps a fourni l'acide bromo-4-benzoïque.

Donc, le chlorure de benzylidène a été transformé en parabromobromure de benzylidène.

Phénylchloroforme

L'introduction de phénylchloroforme dans le matras ne provoque qu'un faible dégagement acide.

Tous les essais n'ont donné que de l'acide benzoïque en petite quantité.

Phénol

Le résultat de la bromuration cristallise dans l'alcool éthylique, le benzène, et fond à 92°. C'est un tribromophénol.

Substance : 0,2535	—	BrAg : 0,4305
		trouvé calculé pour $C^6H^3OBr^3$
Br %	72,27	72,51

Du nitrate d'argent dilué forme avec son sel de sodium, un sel d'argent rouge orangé (Torrey et Hunter) (83). En outre, une méthylation effectuée au moyen du sulfate de méthyle agissant sur ce tribromophénol additionné de soude a fourni l'éther méthylique du tribromo-2.4.6-phénol obtenu par Hantzsch et Scholtze (84) avec le sel d'argent du tribromo-2.4.6-phénol et l'iodure de méthyle.

Par conséquent, le produit recueilli après la bromuration est le tribromo-2.4.6-phénol (Laurent) (85). Le brome a agi sur le phénol comme s'il était seul. Il en est de même, si, au lieu du glucinium et de l'éther, on utilise le bromure de glucinium préparé au préalable.

Orthonitrophénol

Après lavage avec une petite quantité de benzène qui le débarrasse de sa coloration rouge, le solide recueilli, (rendement 15 g.) soumis à une cristallisation dans le benzène, le chloroforme ou l'alcool éthylique fournit des paillettes jaune clair fondant à 118°. Dosage du brome.

Substance :	0,288	—	BrAg :	0,362
			trouvé	calculé pour $\text{C}^6\text{H}^3\text{NO}^3\text{Br}^2$
Br %	53,48			53,87

Les sels de potassium et de sodium sont rouge vif. Il s'est donc formé du dibromo - 4.6 - nitro - 2 - phénol préparé sans catalyseur par Goldstein (86) et en présence de bromure d'aluminium par F. Bodroux (44).

Paranitrophénol

Le solide jaune obtenu donne des cristaux incolores dans le chloroforme. Point de fusion 144°.

Dosage du brome.

Substance : 0,329 — BrAg : 0,414

trouvé calculé pour $C^6H^3NO^3Br^2$

Br % 53,55 53,87

Le sel de potassium est jaune orangé et le sel de baryum jaune verdâtre. Il s'agit donc du dibromo - 2.6 - nitro - 4 - phénol obtenu dans la bromuration du paranitrophénol, soit sans catalyseur (Brunck) (87) (Körner) (88), soit avec du bromure d'aluminium (F. Bodroux) (44).

Orthocrésol

Les différentes parties d'une cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole présentant des points de fusion très variables, il a été nécessaire de prolonger la réaction 24 heures avec 0 g. 25 de glucinium. On a ainsi isolé, dans les portions les moins solubles, une petite quantité de tétrabromo - 3.4.5.6 - oxy - 2 - méthyl - 1 - benzène fondant à 205°, déjà obtenu par F. Bodroux (44) au moyen de l'aluminium et par Zincke et Hedenström (33) au moyen du fer.

Dosage du brome.

Substance : 0,152 — BrAg : 0,2685

trouvé calculé pour $C^7H^4OBr^4$

Br % 75,17 75,47

Les parties les plus solubles de la cristallisation fractionnée renferment en majeure partie du tribromocrésol, ainsi que le montre un dosage du brome, mais il a fallu renoncer à isoler ce corps dans un état de pureté satisfaisant.

Métacrésol

Après cristallisation dans l'alcool éthylique il a été recueilli 23 g. d'un corps fondant à 81-82°.

Dosage du brome.

Substance : 0,274 — BrAg : 0,4475

trouvé calculé pour $C^7H^5OBr^3$

Br % 69,48 69,57

Il s'est donc formé du tribromo - 2.4.6 - oxy - 3 - méthyl - benzène que Claus et Hirsch (34) obtinrent en employant le fer comme catalyseur. Chauffé avec de

l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium fondu il a donné le tribromo - 2.4.6 - acétoxy - 3 - méthyl - 1 - benzène décrit par les mêmes auteurs (34).

Paracrésol

Les portions les moins solubles d'une cristallisation fractionnée dans l'alcool éthylique donnèrent un corps fondant à 199° qui cristallise également dans le benzène, le toluène, le chloroforme.

Dosage du brome.

Substance : 0,2298 — BrAg : 0,4055

	trouvé	calculé pour $C^7H^4OBr^4$
Br %	75,09	75,47

Ce tétrabromo - 2,3,5,6 - oxy - 4 - méthyl - 1 - benzène se forme également dans l'action du brome sur le paracrésol en présence de bromure d'aluminium (F. Bodroux) (44) (Zincke et Buff) (89).

Son dérivé acétylé fut obtenu comme précédemment (Zincke et Wiederhold) (32).

Thymol

La bromuration du thymol, dans les conditions indiquées, fournit une petite quantité d'un produit solide imprégné d'une substance visqueuse.

Au bout de 24 heures, en employant 0 g. 250 de glucinium, j'obtins, avec un meilleur rendement, un solide soluble dans les alcalis, qui fut soumis à une cristallisation fractionnée dans le benzène. C'est du métacrésol tétrabromé fusible à 196°.

Dosage du brome.

Substance : 0,2665 — BrAg : 0,4705

	trouvé	calculé pour $C^7H^4OBr^4$
Br %	75,13	75,47

Il y a donc eu une scission dans la molécule du thymol.

La plus longue chaîne s'est séparée du noyau et il s'est formé du métacrésol tétrabromé comme cela se produit dans la bromuration de ce corps en présence de bromure d'aluminium (F. Bodroux) (44) ou de bromure ferrique (Dahmer) (90).

Pyrocatéchine

Le produit obtenu, d'aspect rougeâtre, qui n'est pas entraînable à la vapeur d'eau, fut traité par la

soude, l'eau bouillante et l'on recueillit un solide très soluble dans l'alcool éthylique froid, le benzène et le chloroforme chauds.

Point de fusion 192° .

Dosage du brome.

Substance : 0,2343 — BrAg : 0,4122

trouvé calculé pour $C^6Br^4(OH)^2$

Br % 74,86 75,12

Il s'est donc formé du tétrabromo - 3.4.5.6 - diphénol - 1.2 obtenu par Hlasiwetz (91) dans la bromuration directe de la pyrocatechine.

Résorcine

Traité par l'eau bouillante, le produit formé abandonna par refroidissement des cristaux qui perdent peu à peu leur coloration rougeâtre, et qui furent soumis à une nouvelle cristallisation dans le chloroforme.

Point de fusion 110° .

Dosage du brome.

Substance : 0,298 — BrAg : 0,484

trouvé calculé pour $C^6HBr^3(OH)^2$

Br % 69,11 69,15

Il s'agit donc d'un tribromo-2.4.6-diphénol-1.3 préparé par Hlasiwetz et Barth (92) avec la résorcine et l'eau de brome. Le bromure d'aluminium utilisé par F. Bodroux (44) donne une gomme noirâtre incristallisable.

Hydroquinone

Après les mêmes traitements, fut recueilli le dérivé tétrabromé fondant à 244° .

Dosage du brome.

Substance : 0,259 — BrAg : 0,455

trouvé calculé pour $C^6Br^4(OH)^2$

Br % 74,76 75,12

Le tétrabromo-2.3.5.6-diphénol-1.4 a été déjà obtenu en bromant l'hydroquinone en présence d'acide acétique (Sarauw) (93) ou de bromure d'aluminium (F. Bodroux) (44).

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS ANTIOXYGÈNES DE QUELQUES BROMOPHÉNOLS VIS-A-VIS DU SULFITE DE SODIUM

L'action inhibitrice des phénols sur l'autoxydation du sulfite de sodium a été mise en évidence bien avant que C. Moureu et C. Dufraisse donnent à ces corps le nom d'antioxygènes. Déjà, en 1898, Bigelow (94) avait signalé notamment l'influence du phénol ordinaire, puis, Titoff (95), celle de quelques monophénols. A. et L. Lumière et Seyewetz (96) ont appelé, en 1905 « antioxydants » les corps tels que l'hydroquinone et ses isomères, le phénol et quelques diphénols qui retardent l'autoxydation. C'est en 1922 que C. Moureu et C. Dufraisse (97), en signalant les propriétés stabilisantes de nombreux phénols, ont créé le néologisme « antioxygène » qui depuis a été adopté.

Je me suis proposé de rechercher si la bromuration de quelques phénols modifie ces propriétés.

L'oxydation d'une solution aqueuse de sulfite de sodium était réalisée par le barbotage d'un courant d'air aspiré de l'extérieur du laboratoire au moyen d'une trompe à eau; refoulé, il traversait un mélange sulfo-chromique, des tubes en U à ponce sulfurique et à potasse; il circulait ensuite dans un serpentin, puis, à travers la solution sulfite étudiée; celle-ci était contenue dans une éprouvette qui plongeait, ainsi que le serpentin, dans l'eau à 20° d'un thermostat. Le débit de l'air (13 l. 9 à l'heure), était réglé au moyen d'une pince placée avant l'éprouvette par le nombre de bulles qui, sous pression constante, traversait la solution dans l'unité de temps (6 par seconde).

J'ai toujours opéré sur un volume de 50 cm³ de solution placée dans une éprouvette de 3,4 cm. de diamètre intérieur; le tube en verre d'amenée d'air de 0,68 cm. de diamètre interne, 0,91 cm. de diamètre externe placé suivant l'axe de l'éprouvette, plongeait de 4,9 cm. dans le liquide.

Le sulfite contenu dans ces 50 cm³ a été dosé par la méthode volumétrique au moyen de l'iode. Quelques divergences apparaissent suivant les auteurs (Frésenius) (98). (Treadwell) (99), (Miyamoto) (100). J'ai constaté qu'on obtient des résultats exacts en opérant de la façon suivante : le sulfite de sodium est versé lentement dans la solution d'iode agitée continuellement, (dans ce cas, l'addition de bicarbonate de sodium ou d'acide chlorhydrique est inutile) puis, l'excès d'iode est titré par l'hyposulfite de sodium. Le procédé peut être utilisé lorsque la solution renferme des phénols, du moins aux doses où ils ont été étudiés.

La concentration initiale de la solution sulfiteuse était telle que 50 cm³ correspondait à environ 19 cm³ de solution d'hyposulfite $\frac{N}{10}$, soit une normalité (valence. gramme active par litre) de 0,038.

La vitesse d'oxydation du sulfite de sodium est indépendante de la concentration (Bigelow) (94).

Cette vitesse est $k = \frac{V_0 - V_t}{t - t_0}$ en appelant :

V_0 le volume en cm³ de solution d'hyposulfite $\frac{N}{10}$

équivalent au sulfite contenu dans la solution étudiée au temps t_0

V_t ce volume au temps t

$t - t_0$ le temps en minutes pendant lequel a circulé le courant d'air.

Avec l'appareil utilisé de nombreuses déterminations ont donné pour moyenne : $k = 0,335$.

Le verre Pyrex ne paraît pas doué de pouvoir anti-oxygène; la vérification en a été faite au moyen d'une solution sulfiteuse obtenue avec de l'eau ayant séjourné plusieurs jours dans du Pyrex à la température ordinaire; mais il n'en est plus de même si

l'eau est portée à l'ébullition. Aussi les solutions qui ont nécessité une élévation de température ont été effectuées dans du quartz qui n'influe pas sur la vitesse d'oxydation.

Les joints de l'appareil étaient en caoutchouc G. Dupont et J. Lévy (101) signalent que, dans l'oxydation de l'acide abiétique, cette substance exerce, probablement par les dérivés sulfurés qu'elle contient, une action antioxygène très nette. Je n'ai pas constaté avec le caoutchouc utilisé une telle action vis-à-vis du sulfite de sodium, soit en faisant varier sa longueur de 0,5 à 12 m, soit même en l'immergeant une heure dans l'eau servant à la solution.

C'est le même appareil qui a servi dans toutes les expériences, permettant ainsi de comparer les résultats par variation d'un seul facteur.

Dans les tableaux qui suivent, ont été désignés par :

- c la concentration en gramme par centimètre cube de l'antioxygène étudié.
- t-t₀ le temps en minutes pendant lequel a circulé le courant d'air.
- v₀-v_t le volume en centimètres cubes de la solution d'hyposulfite N correspondant au sulfite oxydé.

10

On a tracé les courbes représentant les variations de ce volume en fonction du temps et l'on a réuni sur un même graphique les courbes relatives à un phénol et à son dérivé bromé ; celles-ci sont figurées par un trait continu.

Tribromo-2-4-6-phénol et phénol

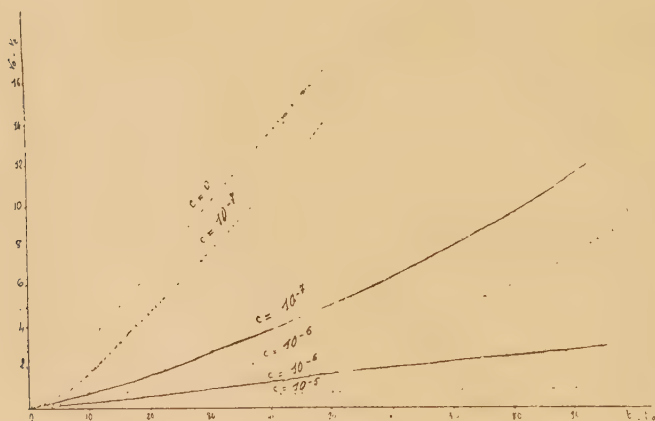
Le tribromo - 2.4.6 - phénol est peu soluble dans l'eau; 0,07 g. par litre à 15° (Werner) (102). On a utilisé une solution saturée.

Tribromo- 2-4-6-phénol		Phénol					
$c=7.10^{-5}$		$c=10^{-4}$		$c=10^{-3}$		$c=10^{-2}$	
$t-t_0$	v_0-v_t	$t-t_0$	v_0-v_t	$t-t_0$	v_0-v_t	$t-t_0$	v_0-v_t
5	1,02	5	0,80	15	1,78	20	1,32
15	3,06	15	3,71	30	3,82	40	2,82
30	6,40	30	8,14	45	6,15	60	4,01
45	9,79	45	12,95	60	8,84	80	5,45
60	13,04	55	16,22	80	12,33	100	7,19
75	16,15			100	15,75		



Tétrabromo-3.4.5.6-Pyrocatéchine **et pyrocatéchine**

Tétrabromo-3-4-5-6-pyrocatéchine				Pyrocatéchine					
$c=10^{-7}$		$c=10^{-6}$		$c=10^{-7}$		$c=10^{-6}$		$c=10^{-5}$	
$t-t_0$	V_0-V_1	$t-t_0$	V_0-V_1	$t-t_0$	V_0-V_1	$t-t_0$	V_0-V_1	$t-t_0$	V_0-V_1
10	0,75	45	0,38	10	1,70	10	0,42	20	0,24
20	1,74	30	1,04	20	4,86	20	0,93	40	0,58
30	2,87	50	1,75	30	8,13	35	2,02	60	0,79
50	5,33	75	2,44	45	13,03	50	3,14	80	0,90
70	8,32	100	3,08	60	17,69	65	4,51	100	1,01
85	10,49					80	6,26		
100	13,02					100	8,98		



Tribromo-2-4-6-résorcine et résorcine

Ayant constaté que le pouvoir inhibiteur de la tribromo-2.4.6-résorcine augmente avec le temps, du moins dans les premières heures, j'ai opéré sur des solutions de même âge : pour déterminer chacun des points des courbes N° 1 le mélange de sulfite et d'antioxygène a été effectué au moment où commençait l'oxydation par le courant d'air. Ce pouvoir semble atteindre son maximum au bout de plusieurs heures : ainsi, les courbes N° 2 ont été obtenues avec une solution dans laquelle les corps étaient restés en présence pendant 5 heures avant toute détermination.

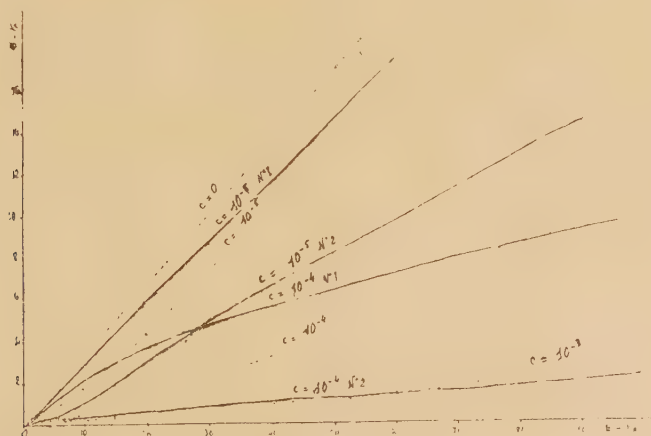
Tribromo 2-4-6-résorcine

Résorcine

Courbes N° 1

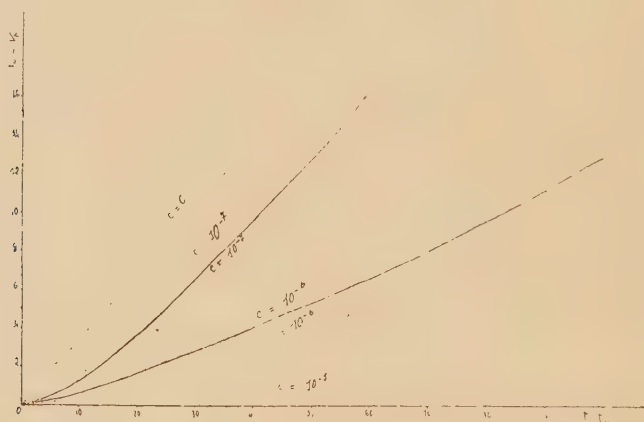
Courbes N° 2

$c=10^{-5}$		$c=10^{-4}$		$c=10^{-5}$		$c=10^{-4}$		$c=10^{-5}$		$c=10^{-4}$		$c=10^{-3}$	
t-t ₀	v ₀ -v _t	t-t ₀	v ₀ -v _t	t-t ₀	v ₀ -v _t	t-t ₀	v ₀ -v _t	t-t ₀	v ₀ -v _t	t-t ₀	v ₀ -v _t	t-t ₀	v ₀ -v _t
10	2,97	10	2,39	5	3,99	10	0,31	10	1,73	10	0,52	15	0,38
20	5,88	25	4,53	15	2,12	25	0,68	20	4,35	25	1,79	35	0,78
30	8,72	45	6,12	30	5,08	45	1,10	30	7,24	45	3,89	55	1,24
40	11,55	65	7,61	50	8,23	60	1,47	40	10,21	65	6,54	75	2,00
50	14,50	80	8,61	70	11,51	80	1,90	50	13,16	80	8,85	100	3,20
60	17,42	100	10,03	90	14,50	100	2,26	60	16,36	100	12,58		



**Tétrabromo-2-3-5-6-hydroquinone
et hydroquinone**

Tétrabromo-2-3-5-6-hydroquinone				Hydroquinone					
$c=10^{-7}$		$c=10^{-6}$		$c=10^{-7}$		$c=10^{-6}$		$c=10^{-5}$	
$t-t_0$	v_0-v_t	$t-t_0$	v_0-v_t	$t-t_0$	v_0-v_t	$t-t_0$	v_0-v_t	$t-t_0$	v_0-v_t
10	1,29	10	0,69	10	1,42	10	0,39	15	0,20
20	3,69	25	2,30	20	4,08	25	1,48	35	0,41
30	6,56	40	4,10	30	6,98	40	3,07	55	0,57
40	9,76	60	6,65	40	10,24	60	5,13	75	0,64
50	13,00	80	9,61	50	13,46	80	8,91	100	0,86
60	16,04	100	12,80	60	16,67	100	13,55		



Les conclusions tirées des valeurs numériques doivent être prudentes car, ainsi que C. Moureu et C. Dufraisse (103) l'ont signalé, en recherchant l'influence des phénols sur l'autoxydation de l'acroléine, les résultats obtenus sont parfois « capricieux » : des expériences effectuées dans des conditions qui semblent identiques ne donnent pas toujours des courbes passant par les mêmes points.

Sauf dans le cas de l'hydroquinone, la bromuration des phénols paraît augmenter le pouvoir inhibiteur : encore faible pour le tribromo-2.4.6-phénol, il croît pour la tribromo-2.4.6-résorcine, tandis que la tétra-

bromo-3.4.5.6-pyrocatéchine se révèle un puissant antioxygène.

Les courbes obtenues et, particulièrement celles qui sont relatives aux faibles concentrations d'antioxygènes, tournent généralement leur concavité vers l'axe des volumes et semblent présenter une direction asymptotique de coefficient angulaire $k = 0,335$ (vitesse d'oxydation du sulfite), ce qui montre que ces corps agissent surtout au début, puis, leur effet décroît jusqu'à devenir nul.

Dans le but de vérifier la théorie de l'action antioxygène de G. Dupont et J. Allard (104) appliquée au cas du sulfite, j'ai recherché si son autoxydation présente les caractères d'une autocatalyse.

Lorsque la solution sulfitique ne renferme pas de substances inhibitrices la vitesse d'oxydation est constante; elle reste indépendante de la concentration en sulfite parce que les molécules de ce corps s'oxydent beaucoup plus vite que ne se dissolvent dans l'eau les molécules d'oxygène; elle est fonction linéaire de la pression partielle de l'oxygène, de la vitesse du courant d'air qui traverse la solution... etc (Miyamoto, Kaya, Nakata) (105) (106).

J'ai vérifié quelques-unes de ces propriétés, mais on peut objecter avec raison que le sulfite utilisé a déjà subi un commencement d'oxydation, ce qui a toujours lieu avec le produit commercial.

N'observerait-on pas une autocatalyse s'il ne renfermait pas de sulfate ?

J'ai préparé du sulfite de sodium à l'abri de l'air; les solutions de soude avaient été au préalable dégazées par un courant d'hydrogène; le sulfite obtenu était exempt de sulfate.

Soumis à l'action d'un courant d'air comme précédemment, il s'oxyde dès la première minute; mais l'effet est peut-être trop brutal et le dosage volumétrique devant apprécier de faibles différences, manque alors de précision, bien que la solution d'hypo-sulfite soit plus étendue que la solution d'iode.

A ce procédé a été substituée la mesure de la vitesse d'absorption de l'oxygène à volume constant selon la technique de G. Dupont et J. Lévy (107). L'appar-

reil placé dans une chambre noire à température à peu près invariable renfermait 6 cm³ d'une solution aqueuse à 22 % de SO³Na² présentant une surface libre de 6 cm² environ : il y avait excès de sulfite par rapport à l'oxygène. On a étudié en fonction du temps les variations de la pression propre de l'oxygène p_{17} obtenue en retranchant de chaque pression ramenée à 17° celle du gaz restant à la fin de la réaction.

p_m représente la pression moyenne de l'oxygène pendant l'intervalle considéré.

Temps en minutes	p_{17}	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{I}{p_m} \cdot \frac{dp}{dt}$
0	604		
8	566,1	4,737	0,809
22	551,0	1,078	0,193
42	534,9	0,805	0,148
77	507,3	0,789	0,151
122	475,1	0,716	0,146
182	434,5	0,677	0,149
262	389,7	0,560	0,136
1007	128,2	0,351	0,132
1570	58,2	0,124	0,133
2450	16,4	0,0475	0,127

L'oxydation du sulfite commence dès son introduction. $\frac{dp}{dt}$ décroît, tandis que $\frac{I}{p_m} \cdot \frac{dp}{dt}$ reste à peu près constant, sauf dans les premières minutes. On n'observe donc pas le phénomène d'autocatalyse; mais, ce résultat ne saurait montrer qu'il n'existe pas, ni infirmer la théorie de l'action antioxygène fondée sur lui, car la vitesse d'oxydation de sulfite est si grande par rapport à la vitesse de dissolution de l'oxygène dans l'eau, que, ce qui est mesuré, en réalité, c'est cette vitesse de dissolution.

CHAPITRE VI

INFLUENCE DU BROMURE DE GLUCINIUM DANS QUELQUES RÉACTIONS DE SYNTHÈSES

En 1869, Zincke a observé que la présence de cuivre (108) et plus tard de zinc ou de fer (109) provoque l'élimination de l'hydrogène des molécules aromatiques, sous forme d'hydracide, avec l'halogène d'un halogénure d'alcyle.

Par la suite, Friedel et Crafts (110) (111), au moyen de chlorure d'aluminium, ont réalisé avec de meilleurs rendements un très grand nombre de synthèses; ils ont indiqué, en outre, que des propriétés analogues se retrouvent dans le bromure et l'iodure d'aluminium (112), les chlorures de zinc, de fer, de cobalt, de zirconium (113).

En 1933, Wertyporoch, Kowalski et Roeske (114) ont montré que les chlorures de mercure, de thorium, de thallium, de titane et d'étain ne provoquent pas la réaction de Friedel et Crafts: le chlorure de glucinium ne réagit pas avec le benzène et le bromure d'éthyle; cependant, avec le benzène et le phénylchloroforme, ces auteurs ont obtenu un peu de m-trichlorométhyldiphényldichlorométhane.

Dans ce chapitre, j'ai recherché si le bromure de glucinium peut être utilisé comme catalyseur de synthèses d'hydrocarbures, phénols, aldéhydes, cétones, etc.

Benzène et chlorure de méthyle

Un courant de chlorure de méthyle desséché par l'acide sulfurique et la ponce sulfurique passait durant trois heures dans 50 g. de benzène chauffé au bain-marie et additionné de 15 à 20 % de bromure de glucinium. Il se produit au début un faible déga-

gement acide, mais après traitement par de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique. décantation et séchage, la distillation ne fournit pas autre chose que du benzène. Il en fut de même en opérant sous une pression de 90 cm. de mercure.

Benzène et bromure de méthyle

Du bromure de méthyle préparé en faisant agir du brome sur un mélange de naphthalène et d'alcool méthylique passait dans une solution de soude, puis dans de l'acide sulfurique et de la ponce sulfurique et barbotait dans 50 g. de benzène chauffé au bain-marie et additionné de 7 g. de bromure de glucinium. Le benzène resta inaltéré.

Benzène et iodure d'éthyle

Benzène et bromure d'éthylène

Toluène et chlorure de méthyle

Les essais de synthèses tentés dans des conditions analogues aux précédentes donnèrent des résultats négatifs.

Toluène et bromure de butyle normal

Pendant six heures ont été chauffés à l'ébullition, du toluène (20 g.), du bromure de butyle normal (28 g.), en présence de bromure de glucinium (12 g.), puis, le tout a été abandonné à la température du laboratoire pendant trois jours. Après les traitements ordinaires, furent recueillis à la distillation, deux grammes environ d'un butyltoluène bouillant de 197 à 200°.

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,4960$.

Analyse.

Substance : 0,2132 — CO² : 0,6914 — H²O : 0,2052

	C %	H %
trouvé	88,83	10,69
calculé pour C ¹¹ H ¹⁶ :	89,19	10,81

Benzène et cyclohexène

N'ayant pu obtenir de résultats satisfaisants en employant les halogénures organiques précédents, j'ai essayé de réaliser, au moyen du bromure de glucinium, l'addition du benzène et du cyclohexène. Il est plus facile, indique D. Bodroux (115), de préparer le phénylcyclohexane en faisant agir sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, le cyclohexène, plutôt que les dérivés monohalogénés du cyclohexane.

J'ai chauffé au bain-marie pendant 10 heures du benzène (80 g.), du cyclohexène (50 g.) et du bromure de glucinium (20 g.), puis, le liquide filtré a été soumis à un entraînement à la vapeur d'eau. Il passe à la distillation de 236 à 239° 3 g. environ d'un liquide moins dense que l'eau et dont l'odeur rappelle celle du phénylcyclohexane. La cryométrie donne une masse moléculaire voisine de celle de cet hydrocarbure, mais l'analyse atteste la présence de 4 % environ de brome provenant vraisemblablement d'un peu de bromure de cyclohexyle; la faible quantité de produit recueilli n'a pas permis d'obtenir un corps pur. Il reste dans le ballon d'entraînement à la vapeur d'eau une substance visqueuse, jaunâtre, qui, traitée par l'éther abandonne 3 décigrammes environ d'un solide blanc, cristallisé, peu soluble dans le benzène et l'alcool éthylique, davantage dans le chloroforme, fondant vers 270°, mais il n'a pas été possible d'en tirer un produit défini.

Chlorure de benzyle et bromure de glucinium

En mettant en présence du chlorure de benzyle (30 g.) et du bromure de glucinium (3 g.) une réaction se produit dès la température ordinaire et il se forme un produit pâteux qui ne cristallise pas dans les solvants usuels, et qui, après avoir été soumis à l'action de l'eau bouillante, présente l'aspect d'une résine. Le même résultat est obtenu, mais il faut alors opérer à chaud, en substituant au bromure de glucinium 0 g. 3 de glucinium métallique; de l'acide chlorhydrique se dégage, mais le métal ne paraît pas attaqué et peut être récupéré. Le corps recueilli rappelle, ainsi que par sa composition, le carbure rési-

neux de formule $(C^7H^6)^x$ qui résulte de la condensation du chlorure de benzyle, en présence, soit de cuivre (108), de zinc, de fer (109) (Zincke), soit de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts) (116) (Radziewanowski) (117).

Cette réaction m'a amené à réaliser la condensation du chlorure de benzyle avec différents composés aromatiques en présence de bromure de glucinium.

Les quantités suivantes étaient utilisées :

Chlorure de benzyle : 30 g.
 Hydrocarbure : 1/3 mol.-g.
 Bromure de glucinium : 10 g.

En général, la réaction commence à froid ; il suffit de chauffer légèrement vers la fin pour recueillir la quantité théorique d'acide chlorhydrique. Au bout d'une heure et demie environ, le contenu du ballon est versé dans de l'eau légèrement acidifiée par de l'acide chlorhydrique. Le liquide qui surnage est lavé, rassemblé à l'éther, décanté, séché sur du sulfate de sodium anhydre, puis, soumis à une distillation fractionnée. Le rendement varie de 12 à 16 g. de produit.

Chlorure de benzyle et benzène

Le liquide obtenu qui bout de 259 à 261° cristallise par refroidissement. Point de fusion : 27°.

Indice de réfraction : $n_D^{21} = 1,5770$.

Analyse.

Substance :	0,2104	—	CO ² :	0,7115	—	H ² O :	0,137
				C %			H %
trouvé				92,23			7,23
calculé pour C ¹³ H ¹² :				92,86			7,14

C'est donc du diphenylméthane qui se forme également lorsque le chlorure de benzyle et le benzène réagissent en présence de poudre de zinc (Zincke) (118), de chlorure de zinc (Friedel et Crafts) (119), ou de chlorure d'aluminium (Friedel et Balsohn) (120).

Chlorure de benzyle et toluène

On obtint 13 g. d'une huile incolore, bouillant de 279 à 280°. $n_D^{14} = 1,5758$.

Analyse.

Substance : 0,2073 — CO^2 : 0,6967 — H^2O : 0,1465

	C %	H %
trouvé	91,66	7,85
calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{11}$:	92,31	7,69

Il s'agit donc du parabenzytoluène qui se forme en présence de zinc pulvérisé (Zincke) (121), d'amalgame d'aluminium (Hirst et Cohen) (122), ou de bromure ferrique (Holleman, Polak, van der Laan, Euwes) (123).

Chlorure de benzyle et éthylbenzène

Il se forme 13 à 14 g. de parabenzyéthylbenzène bouillant à 293-295° et signalé par Walker (124) dans l'action des deux mêmes corps en présence de poudre de zinc.

Analyse.

Substance : 0,2156 — CO^2 : 0,722 — H^2O : 0,1622

	C %	H %
trouvé	91,33	8,36
calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{16}$:	91,84	8,16

Chlorure de benzyle et orthoxylène

Le liquide obtenu bout à 294-295°; son indice de réfraction et sa densité sont respectivement :

$$n_D^{18} = 1,5735 \quad D_{18}^{18} = 0,987$$

Réfraction moléculaire	trouvée	65,48
	calculée pour $\text{C}^{15}\text{H}^{16}$ avec 6	
	liaisons éthyléniques	64,57

Analyse.

Substance : 0,2115 — CO^2 : 0,712 — H^2O : 0,1505

	C %	H %
trouvé	91,81	7,91
calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{16}$:	91,84	8,16

Il s'est donc formé un diméthylbenzylbenzène $C^6H^5-CH^2-C^6H^5-(CH^3)^2$.

Chlorure de benzyle et métaxylène

On recueille 15 à 16 g. de diméthyl-1.5-benzyl-2-benzène bouillant à $292-293^\circ$, qui se forme également en présence de zinc (Zincke) (125), ou de cuivre pulvérisé (Zincke et Blatzbecker) (126).

Analyse.

Substance : 0,202 — CO^2 : 0,6769 — H^2O : 0,1497

	C %	H %
trouvé	91,39	8,23
calculé pour $C^{15}H^{16}$:	91,84	8,16

Benzène et oxygène

Friedel et Crafts (111) ont obtenu du phénol par oxydation du benzène en présence de chlorure d'aluminium.

Pour rechercher si le bromure de glucinium possède des propriétés analogues, j'ai fait passer durant dix heures un courant d'oxygène sec dans 50 g. de benzène chauffé au bain-marie et additionné de 9 g. de bromure de glucinium.

Le résultat a été négatif.

Phénol et chlorure de benzyle

Le chlorure de benzyle en présence de bromure de glucinium se condense avec le phénol comme avec les hydrocarbures benzéniques : le rendement est cependant plus faible. En employant les quantités indiquées précédemment mais en maintenant le contenu du ballon à une faible ébullition pendant deux heures environ, on a recueilli quelques grammes d'un produit distillant entre 320 et 322° , soluble dans la soude et qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

Substance : 0,2208 — CO^2 : 0,6825 — H^2O : 0,126

	C %	H %
trouvé	84,30	6,34
calculé pour $C^{13}H^{12}O$:	84,78	6,52

Il s'agit d'un benzyl-phénol $C^6H^5-CH^2-C^6H^4-OH$ qui se forme également lorsque le phénol et le chlorure de benzyle réagissent en présence de zinc (Rennie) (127).

Métacrésol et chlorure de benzyle

Le résultat de la condensation est un produit bouillant à $233-235^\circ$ sous 30 mm. de mercure, qui cristallise lentement; il est soluble dans la soude.

Point de fusion : 93° .

Analyse.

Substance : 0,213 — CO^2 : 0,6591 — H^2O : 0,132

	C %	H %
trouvé	84,39	6,89
calculé pour $C^{11}H^{11}O$:	84,85	7,07

C'est donc le benzylmétacrésol

$C^6H^5-CH^2-C^6H(CH^3)-OH$ que Venturi(128) a signalé dans l'action du métacrésol sur l'alcool benzylique en présence de chlorure de zinc.

Chlorure d'acétyle et bromure de glucinium

Le chlorure d'acétyle forme avec le chlorure d'aluminium une combinaison que l'eau détruit en produisant de l'acétylacétone (A. Combes) (129) (Gustavson) (130). Avec le chlorure de molybdène on obtient en outre de l'acide déhydracétique $C^6H^5O^4$ (Hamonet) (131) qui se forme presque exclusivement si l'on emploie le chlorure ferrique (Hamonet) (131). Le chlorure de zinc fournit un corps $C^7H^6O^2$ qui dériverait de l'acide déhydracétique par perte de CO^2 (C. Combes) (132).

Le bromure de glucinium disparaît dans le chlorure d'acétyle avec dégagement de chaleur. En chauffant ensemble ces deux corps dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, il ne se produit qu'un dégagement insignifiant de fumées acides. Si l'on évapore l'excès de liquide, il se forme un corps pâteux, instable, se décomposant à l'air et sous l'action de la chaleur ou de l'humidité. Si au lieu de faire évaporer le liquide, on verse le tout dans l'eau, on ne

trouve pas d'acétylacétone; le chlorure ferrique se colore en rouge, mais cette coloration due à l'acide acétique ne se dissout pas dans l'éther; un épuisement de l'eau par le chloroforme donne un résultat négatif.

Chlorure de propionyle et bromure de glucinium

Le chlorure de propionyle ne se comporte pas de la même façon que le chlorure d'acétyle vis-à-vis du chlorure ferrique; avec ce dernier corps, il forme, comme le chlorure de butyryle, une combinaison détruite par l'eau avec production de cétones symétriques (Hamonet) (131).

22 g. de chlorure de propionyle et 20 g. de bromure de glucinium furent chauffés au bain-marie pendant une heure environ; le liquide s'épaissit et brunit. Jeté dans l'eau, il donne une matière pâteuse, noirâtre, qui fut soumise à un entraînement à la vapeur d'eau: la partie entraînée fut épuisée au chloroforme. On obtint à la distillation quelques grammes d'un liquide bouillant de 65 à 170°, mais il ne fut pas possible de tirer de cette petite quantité un produit défini.

Benzène et chlorure d'acétyle

L'acétophénone peut être obtenue par la condensation du benzène et du chlorure d'acétyle, en présence, soit de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts) (133), soit de chlorure ferrique (Nencki et Stoeber) (134).

Dans un ballon ont été introduits du bromure de glucinium (20 g.), du benzène (25 g.), puis du chlorure d'acétyle (20 g.) ce dernier corps produit une élévation de température, tandis que disparaît le bromure de glucinium. On observe un faible dégagement de fumées acides si l'on chauffe au bain-marie. Au bout de demi-heure environ, le tout fut versé dans de l'eau, puis décanté. La distillation fournit du benzène et un résidu goudronneux; cependant, il se forme vraisemblablement des traces d'acétophénone reconnaissables à l'odeur particulière de ce corps.

Benzène et chlorure de benzoyle

En opérant dans des conditions analogues aux précédentes, on ne put obtenir de benzophénone qui se forme en présence de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts) (135).

Benzène et chlorure de phtalyle (ortho)

Du benzène (22 g.) et du chlorure de phtalyle (25 g.) chauffés avec du bromure de glucinium (24 g.) donnèrent également un résultat négatif; ces deux corps forment en présence de chlorure d'aluminium la diphténylphtalide $\text{C}^6\text{H}_5 \diagup \text{C}(\text{C}^6\text{H}_5)_2 \diagdown \text{O}$ (Friedel et Crafts) (136) et avec du zinc à 220° de l'anthraquinone (Siccard) (137).

Phénol et chlorure d'acétyle

Cahours (138) obtint avec le phénol et le chlorure d'acétyle de l'acétate de phényle; en ajoutant du zinc, Schiaparelli (139) aboutit au même résultat; mais, en présence de chlorure ferrique (Nencki et Stoeber) (140) ou de chlorure de zinc (Eijkman, Bergema et Henrad) (141) il se forme de l'oxy-4-acétophénone.

Du phénol (20 g.), du bromure de glucinium (15 g.) et du chlorure d'acétyle (25 g.) ont été légèrement chauffés pendant un quart d'heure environ. Après un entraînement à la vapeur d'eau, on a recueilli à la distillation de l'acétate de phényle.

Résorcine et acide acétique

Il se forme de la résacétophénone si l'on chauffe demi-heure vers 150° , de la résorcine (20 g.), de l'acide acétique cristallisable (25 g.) en présence de bromure de glucinium (25 g.). Le contenu du ballon fut versé dans de l'eau: une substance pâteuse se dépose. Le liquide qui surnage, décanté, puis additionné d'acide chlorhydrique, abandonne lentement un corps solide que l'on fit cristalliser plusieurs fois dans de l'acide chlorhydrique très étendu en pré-

sence de noir animal. On recueillit ainsi 4 g. environ

de résacétophénone $\text{CH}^3\text{-CO}$  OH que Nencki et Sieber (142) ont obtenue au moyen de l'acide acétique, de la résorcine et du chlorure de zinc. Point de fusion : 147°.

Analyse.

Substance : 0,2035 — CO^2 : 0,4686 — H^2O : 0,094

	C %	H %
trouvé	62,80	5,13
calculé pour $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^3$:	63,16	5,26

Toluène, oxyde de carbone et acide chlorhydrique

En substituant le bromure de glucinium au chlorure d'aluminium dans la réaction qui permet à L. Gattermann et J. A. Koch (143) de préparer l'aldéhyde paratoluique, le résultat fut négatif. Dans un ballon chauffé au bain-marie où étaient placés du toluène (35 g.), du bromure de glucinium (40 g.) et du chlorure cuivreux (20 g.), barbotait pendant six heures un courant d'oxyde de carbone et de gaz chlorhydrique desséchés. Le contenu du ballon fut versé dans de l'eau, puis entraîné à la vapeur d'eau. Il ne se forme pas de combinaison bisulfite; d'autre part, la distillation ne fournit pas autre chose que du toluène.

CHAPITRE VII

SPECTRES RAMAN DE QUELQUES DÉRIVÉS BENZÉNIQUES HALOGÉNÉS

Cette étude a été faite au moyen d'un spectrographe Huet petit modèle ouvert à $f/8$ présentant une dispersion variant de $15 \text{ \AA}$ par mm. vers $4000 \text{ \AA}$ à $37 \text{ \AA}$ par mm. vers $5500 \text{ \AA}$.

La lampe à vapeur de mercure fonctionnait sur le courant alternatif avec un transformateur et une self (intensité de régime 5 ampères, tension aux bornes 85 volts); son image était projetée par un condenseur sur le corps étudié que renfermait un tube de 1 cm^3 environ muni d'une lame d'aluminium inclinée à 45° sur l'horizontale (G. Dupont et J. Tabuteau) (144). Les corps solides étaient généralement placés dans une petite étuve chauffée par une résistance électrique et maintenue à température constante, à 30° au-dessus du point de fusion. Une lentille condensait la lumière diffusée sur la fente du spectrographe d'une largeur de 0.05 mm.

J'ai recherché le spectre Raman de dérivés benzéniques halogénés obtenus dans les chapitres précédents ainsi que celui de quelques isomères préparés dans ce but. Certains de ces corps s'altèrent rapidement sous l'action des radiations violettes de la lampe soit en se colorant, soit en devenant laiteux; lorsque la distillation sous pression réduite ne parvenait pas à les rendre suffisamment limpides, leur solution dans le tétrachlorure de carbone était traitée par le charbon activé, puis, filtrée sur du collodion: le solvant était ensuite chassé par ébullition; mais leur

spectre n'a pu être obtenu qu'en employant un filtre à nitrite de sodium.

Tandis qu'avec le montage utilisé, toutes choses égales par ailleurs, les temps de pose pour l'alloocimène, l'anéthol, le benzène étaient respectivement vingt minutes, deux heures, six heures, pour les dérivés halogénés il a été nécessaire, malgré les inconvénients qui en résultent, de prolonger cette durée jusqu'à vingt heures et parfois davantage : ces corps deviennent absorbants. Les plaques employées étaient des Superfulgur Guillemot spéciales.

Dans les tableaux qui suivent ont été désignés par :

n les fréquences Raman en cm^{-1}

I les intensités des raies évaluées de 0 à 10

e, f, k, les raies d'excitation du mercure pour lesquelles chaque raie Raman a été observée.

(aucune lettre n'est indiquée lorsque le spectre n'a pu être obtenu qu'avec la seule excitation e).

Ortho, méta et paradibromobenzène

L'orthodibromobenzène a été préparé de la façon suivante : du nitrobenzène fut transformé, en présence de fer, en metabromonitrobenzène (Wheeler et Mac Farland) (145) qui, après réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique (Hollemann) (146), fournit la metabromaniline; ce corps fut ensuite bromé (Wheeler et Valentine) (147), puis le groupement NH^2 de la dibromo-3.4-aniline ainsi obtenue fut éliminé au moyen du nitrite d'amyle.

La metabromaniline, soumise à une diazotation suivant la méthode de Gattermann, a donné le métadibromobenzène.

Le paradibromobenzène a été préparé par bromuration du benzène en présence de bromure de glucinium.

Spectres Raman :

Ortho		Méta		Para	
n	l	n	l	n	l
218	1	199 (e)	1	216 (k,e)	8
251	1	291 (e)	6	275 (k,e)	4
354	1	309 (e)	2		
372	4				
640	1	648 (k,e)	3	623 (k,e)	2
		994 (k,e)	8	711 (k,e)	6
1030	6	1024 (k,e)	1		
		1063 (k,e)	2	1067 (k,e)	8
1265	1	1092 (k,e)	1	1178 (k,e)	3
1564	4 (large)	1564 (k,e)	5 (large)	1551 (k,e)	1
				1568 (k,e)	4
		3078 (k,e)	4	3064 (k,e)	4

Ces trois isomères ont des spectres très distincts. On y trouve les raies caractéristiques des composés aromatiques et notamment les fréquences 1030 pour l'ortho et 994 pour le méta qui subsistent respectivement dans les dérivés ortho et métadisubstitués. Les deux raies de doubles liaisons du benzène, 1588 et 1610, ont subi une notable diminution de fréquence par suite de la substitution de deux atomes de brome à deux atomes d'hydrogène. Dans le spectre de l'ortho et du métadibromobenzène la raie 1564 est large mais il n'a pas été possible de distinguer deux raies.

Parachlorobromobenzène**Parabromoiodobenzène**

Ces deux corps ont été préparés par bromuration en présence de bromure de glucinium du monochlorobenzène et du monoiodobenzène obtenu à partir de l'aniline traitée suivant la méthode de Gattermann.

Le parabromoiodobenzène a été étudié en solution à 20 % dans le tétrachlorure de carbone et à 25 % dans le sulfure de carbone; avec ce dernier, la solution non protégée par un filtre à nitrite de sodium était renouvelée toutes les quatre heures et décolorée au moyen du mercure. La nature du solvant paraît

être sans influence sur les fréquences du parabromiodobenzène dissous dont les raies propres sont seules indiquées.

Le spectre Raman du parachlorobromobenzène a déjà été publié par Kohlrausch et Pongratz (148).

Parachlorobromobenzène (Kohlrausch et Pongratz)		Parachlorobromobenzène		Parabromiodobenzène	
n	l	n	l	n	l
				185 (e)	6
260	4	260 (f,e)	8	260 (e)	3
283	3	285 (f,e)	5		
328	1/2	332 (e)	2		
620	3	622 (e)	5	620 (e)	2
724	6	728 (e)	7	699 (e)	5
1064	4	1064 (k,e)	5	1052 (k,e)	6
1083	6	1084 (k,e)	7	1074 (k,e)	1
1166	2	1170 (e)	2	1173 (e)	1
1390	0	1290 (e)	1	k,	
1564	4 (large)	1562 (e)	2	k,	
(3045)	3	1575 (e)	4	1559 (e)	6
		3066 (k,e)	3	3060 (k)	3

Les nombres de Kohlrausch et Pongratz permettent les remarques suivantes :

- les spectres de ces dérivés halogénés ne paraissent pas être jusqu'ici très riches en raies Raman.
- les fréquences trouvées sont comparables dans les deux cas, sauf pour la raie 1290 à peine visible, les tables indiquent 1390 de très faible intensité également. N'y aurait-il pas une erreur d'impression ?
- la fréquence 3045 est indiquée comme douteuse. J'ai observé sans ambiguïté une fréquence 3066 et non 3045 avec les deux excitations 4046 et 4358.
- quant à la large raie 1564, elle se dédouble en deux raies 1575 et 1562, celle-ci plus faible que celle-là.

La fréquence caractéristique des doubles liaisons diminue quand la masse moléculaire des halogènes augmente. Bourguel (149), étudiant l'influence des substitutions sur cette fréquence avait déjà signalé

que lorsqu'il y a « plusieurs substitutions elles agissent — au moins qualitativement — comme si chacune était seule ». Dans les dérivés paradisubstitués la raie la plus intense par exemple passe successivement à 1575 (parachlorobromobenzène) 1568 (paradibromobenzène) 1559 (parabromoiodobenzène).

La fréquence 1160 subsiste dans ces derniers tandis qu'elle n'a pas été observée dans les dérivés ortho et métadisubstitués.

Tribromotoluènes

Le tribromo-2.3.5-toluène a été obtenu en effectuant tout d'abord la bromuration de l'orthotoluidine suivant les indications de Fries (150), puis, en transformant le dibromo-3.5-amino-2-toluène ainsi préparé en un diazoïque sur lequel réagit le bromure de potassium en présence de cuivre.

La paratoluidine traitée d'une façon analogue à l'orthotoluidine fournit le dibromo-3.5-amino-4-toluène (Fries) (150) et enfin le tribromo-3.4.5-toluène.

Pour obtenir le tribromo-2.4.6-toluène, j'ai préparé d'abord la tribromo-2.4.6-amino-3-toluidine (Wroblewski) (151), puis, une désamination fut réalisée au moyen du nitrite d'amyle.

Le brome en présence de bromure de glucinium forme avec le toluène le tribromo-2.4.5-toluène.

Tribromo-2.3.5-toluène		Tribromo-3.4.5-toluène		Tribromo-2.4.6-toluène		Tribromo-2.4.5-toluène	
n	I	n	I	n	I	n	I
196	1	192	2				
219	5	221	4	233	4	216	7
264	1	324	1	314	3	278	1
305	1	349	4	372	1	310	5
455	2	434	1				
547	3	674	1	727	1	692	4
995	1	952	1	821	4		
1038	1	1087	1	1116	2	1123	1
1084	1						
1210	1	1215	1	1207	1	1213	2
				1381	3	1383	3 (large)
1522	1			1529	2	1528	1
1560	1	1560	1	1564	3	1570	3
		3074	1	3071	1	3057	1

Dans ces dérivés la raie 610 a disparu ; par contre, on observe la fréquence voisine de 1200 caractéristique de la chaîne latérale. Les deux raies de doubles liaisons deviennent très distinctes (sauf dans le tribromo-3.4.5-toluène où le fond continu doit cacher la deuxième) ; alors qu'elles diffèrent de 13 unités environ dans certains dérivés disubstitués elles présentent ici un intervalle qui dépasse parfois 40 unités.

Tribromoéthylbenzène, tribromopropylbenzène, tribromobutylbenzène

Ces dérivés se forment dans la bromuration des hydrocarbures correspondants, en présence de bromure de glucinium.

Tribromo-2.4.5.?- éthylbenzène		Tribromo-2.4.5.?- propylbenzène		Tribromo-2.4.5.?- butylbenzène	
n	I	n	I	n	I
189	2				
214	8	210	6	214	6
246	3	238	2	233	2
261	3	256	1		
304	5	301	1	311	2
383	1	347	1		
434	1	400	1	406	1
625	3	648	2	648	2
685	7	685	6	688	4
844	1				
966	2			905	1
1031	1	1031	1		
1059	4	1092	2	1103	2
1120	4	1120	2	1127	3
1186	2			1190	2
1202	5	1200	4	1207	4
1248	1			1254	1 (large)
1270	1				
1313	1				
1376	1				
1448	2	1447	2	1455	2 (large)
1532	3	1533	2	1535	2
1563	6	1564	5	1574	5
2936	1	2933	1		
2968	1	2969	1		

La fréquence 610, absente dans les dérivés du toluène, réapparaît ici, mais un peu déplacée. La raie 1450 n'avait pas encore été observée. « Il semble, écrivaient Lespieau, Bourguet et Wakeman (152), au sujet des carbures cyclopropaniques, que cette raie ne caractérise pas les liaisons C-C saturées, comme on l'a souvent dit, mais seulement la présence d'un CH^2 ».

Les résultats sont en effet conformes à cette opinion.

Les deux raies qui ont une fréquence voisine de 1560 sont toujours très distinctes, la moins intense ayant la plus faible fréquence.

Application de l'effet Raman à l'analyse qualitative de mélanges d'isomères

L'effet Raman a permis de déterminer les isomères que renfermaient quelques grammes de produit, même lorsque le mélange était constitué par des cristaux imprégnés de liquide. Dans ce dernier cas, deux filtres ont été employés : une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone laisse passer les radiations de longueur d'onde égale ou inférieure à $4046 \text{ \AA}$, tandis qu'une solution aqueuse de nitrite de sodium, placée cette fois entre le tube et le spectrographe, arrête les raies excitatrices.

La préparation du paradibromobenzène au moyen du brome et du benzène est accompagnée de la formation d'une petite quantité d'ortho ou de métadibromobenzène (quelquefois des deux, comme on le verra plus loin) selon la nature du catalyseur employé.

Que se passe-t-il avec le bromure de glucinium ?

J'ai étudié le spectre Raman du produit liquide obtenu dans la bromuration du benzène et bouillant de 219 à 223° . Les raies de chaque isomère préparé séparément ayant été déterminées, il a été facile de retrouver dans le spectre celles de l'ortho et du para.

n	216	251	275	354	372	623
I	6	4	3	3	8	1
Constituants	ortho	ortho	para	ortho	ortho	para
		para				

n	640	711	1030	1067	1178	1265
I	4	4	7	5	3	3
Constituants	ortho	para	ortho	para	para	ortho méta?

Les fréquences 1560 et 3060 ne sont pas indiquées puisqu'elles sont communes aux isomères recherchés. Les raies les plus intenses du métadibromobenzène sont absentes.

Dans la bromuration du monochlorobenzène, il se forme à côté du parachlorobromobenzène une très petite quantité d'un liquide qui distille entre 195 et 199°. L'étude de son spectre révèle la présence d'orthochlorobromobenzène.

n	148	234	260	283	388	460	647
I	1	1	2	1	2	1	1
Constituants	ortho	ortho	para	ortho	ortho	ortho	ortho para

n	728	1034	1064	1085	1120	1162
I	3	4	3	4	1	1
Constituants	ortho para	ortho	para	para	ortho	ortho méta? para

Ainsi, en présence de bromure de glucinium, la substitution du brome s'effectue en para et en ortho.

Leroy (37) avait indiqué que dans l'action du brome sur le benzène, le chlorure d'aluminium oriente les substitutions en para et en méta. Il m'a paru intéressant d'effectuer une vérification au moyen de l'effet Raman; or, ce procédé a permis de constater également la formation d'orthodibromobenzène que les moyens employés à cette époque n'avaient pu mettre en évidence.

n	216	251	275	291	309	354	372
I	6	2	3	3	3	1	7
Constituants	ortho	ortho	para	méta	méta	ortho	ortho para

n	642	711	995	1030	1064	1094
I	3	5	6	6	6	3
Constituants	ortho méta	para	méta	ortho méta	méta para	méta

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus au cours de ces recherches peuvent être ainsi résumés :

1°) Le bromure de glucinium a été préparé par l'action sur le glucinium à 400° environ des vapeurs de brome entraînées par un courant d'hydrogène : le rendement est de 70 à 80 % par rapport au glucinium. L'appareil utilisé permettait de recueillir 10 g. environ de bromure par heure.

2°) Le bromure de glucinium est un catalyseur de bromuration.

3°) Il en est de même de sa combinaison étherée $[(C^2H^5)^2O]^2Br^2Gl$ qui se forme à la température ordinaire, ce qui permet d'employer le glucinium métallique sans le transformer préalablement en bromure.

4°) Avec le benzène : a) il favorise la formation de monobromobenzène : 4 g. de bromure de glucinium permettent la combinaison d'une molécule-gramme de benzène avec un atome-gramme de brome en moins de vingt minutes.

b) On obtient au maximum du paradibromobenzène : le rendement peut atteindre 83 % par rapport au benzène.

5°) Avec le dérivé monochloré, monobromé, moniodé du benzène, il se forme des dérivés dihalogénés (essentiellement en para) ; l'halogène initial n'est pas substitué.

6°) Les dichlorobenzènes ne sont pas attaqués par le brome.

7°) Les hydrocarbures possédant une chaîne latérale donnent des dérivés tribromés dans le noyau ; dans tous les cas étudiés, la chaîne est respectée quelle que soit sa longueur.

8°) S'ils renferment deux chaînes latérales droites,

la substitution du brome dans le noyau est totale. Avec le paracymène dont une chaîne est ramifiée il se forme un dérivé tribromé.

9°) Si l'on substitue à un atome d'hydrogène du benzène un second noyau benzénique, chacun d'eux est bromé en para.

10°) Lorsque les noyaux sont séparés par un seul chaînon hydrocarboné, on obtient des produits gommeux, tandis qu'avec le dibenzyle il se forme un hexabromodibenzyle : dans chaque noyau, auquel on peut attribuer un chaînon hydrocarboné, se substitueraient trois atomes de brome comme cela se produit dans la bromuration du toluène.

11°) Les dérivés monochlorés du toluène dans le noyau fournissent des dérivés chlorés dibromés.

12°) Avec le dérivé mono et dichloré dans la chaîne du toluène le brome se substitue au chlore et à un atome d'hydrogène du noyau en para.

13°) Le cyclohexane, les dérivés nitrés des hydrocarbures, l'acide benzoïque résistent à l'action du brome.

14°) Si le noyau renferme un groupement OH seul ou avec un groupement NO², la bromuration en présence de glucinium et d'oxyde d'éthyle n'est pas plus profonde que si l'halogène agit seul.

15°) Avec les crésols, il se forme des dérivés tétrabromés si les groupements OH et CH³ sont en ortho ou en para et des dérivés tribromés s'ils sont en méta.

16°) La substitution d'un radical OH à un CH³ entraîne un meilleur rendement des dérivés tétrabromés, tandis que les résultats sont les mêmes pour la résorcine et le métacrésol.

17°) Dans la bromuration du thymol il y a rupture de la chaîne ramifiée et formation de métacrésol tétrabromé.

18°) Le tribromo-2.4.6-phénol, la tribromo-2.4.6-résorcine, la tétrabromo-3.4.5.6-pyrocatechine paraissent avoir, vis-à-vis du sulfite de sodium, un pouvoir

antioxygène supérieur à celui des phénols correspondants.

19°) Le bromure de glucinium ne favorise pas, en général, la synthèse des hydrocarbures suivant la réaction de Friedel et Crafts; cependant en sa présence, le chlorure de benzyle se condense avec des hydrocarbures ou des phénols.

20°) Il ne permet pas notamment la préparation de cétones au moyen de chlorures d'acides ou d'aldéhyde avec l'oxyde de carbone et le gaz chlorhydrique.

21°) Les spectres Raman de dérivés benzéniques halogénés ont été obtenus. Quelques-uns ont permis l'analyse qualitative de mélanges d'isomères, d'où il résulte notamment que dans la préparation du para-dibromobenzène celui-ci est accompagné du dérivé ortho, si l'on opère au moyen du bromure de glucinium, et des dérivés ortho et méta, en présence de chlorure d'aluminium.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. MULLER, *J. Chem. Soc. London*, t. 15, 1862, p. 41.
H. MULLER, *Jahresb. Fortschritte Chem.*, 1862, p. 415.
- (2) H. MULLER, *Jahresb. Fortschritte Chem.*, 1864, p. 524.
- (3) JUNGFLEISCH, *Ann. Chim. et Phys.*, 4° s., t. 15, 1868, p. 288.
- (4) BERTHELOT et JUNGFLEISCH, *Ann. Chim. et Phys.*, 4° s., t. 15, 1868, p. 330.
- (5) BEILSTEIN, *Z. Chem.*, t. 3, p. 281.
- (6) BOLAS et GROVE, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 3, 1870, p. 508.
- (7) KLASON, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 28, 1895, p. 942.
- (8) F. KRAFFT et V. MERZ, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 8, 1875, p. 1296.
- (9) G. RUOFF, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 9, 1876, p. 1483.
- (10) E. GESSNER, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 9, 1876, p. 1505.
- (11) SCHIEL, *Jahresb. Fortschritte Chem.*, 1864, p. 359.
- (12) PATERNO, *Gazz. Chim. ital.*, t. 8, 1878, p. 233.
- (13) DAMOISEAU, *C. R. Ac. Sc.*, t. 83, 1876, p. 60.
- (14) AUGER et BEHAL, *Bull. Soc. Chim.*, 3° s., t. 2, 1889, p. 144.
- (15) GENVRESSE, *Bull. Soc. Chim.*, 3° s., t. 7, 1892, p. 364.
- (16) GENVRESSE, *Bull. Soc. Chim.*, 3° s., t. 11, 1894, p. 888.
- (17) EDINGER, *J. prakt. Chem.*, t. 54, 1896, p. 357.
- (18) C. HELL et O. MULHAUSER, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 10, 1877, p. 2102; t. 11, 1878, p. 241.
- (19) H. MULLER, *Jahresb. Fortschritte Chem.*, 1864, p. 523.

- (20) BEILSTEIN et KURBATOV, *Ann. Chem.*, t. 182, 1876, p. 102.
- (21) WEBER et SOLLSCHEER, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 16, 1883, p. 883.
- (22) BRUNER, *Z. physik. Chem.*, t. 41, p. 530.
- (23) H. ERDMANN, *Ann. Chem.*, t. 272, 1892, p. 151.
- (24) C. HELL, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 14, 1881, p. 891.
- (25) J. VOLHARD, *Ann. Chem.*, t. 242, 1887, p. 141.
- (26) E. FISCHER et A. MOUNEYRAT, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 33, 1900, p. 2387.
- (27) B. ARONHEIM, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 8, 1875, p. 1400.
- (28) PÉTRICOU, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e s., t. 3, 1890, p. 189.
- (29) SCHIAPARELLI, *Gazz. Chim. ital.*, t. 11, p. 70.
- (30) A. G. PAGE, *Ann. Chem.*, t. 225, 1884, p. 200.
- (31) SCHEUFELN, *Ann. Chem.*, t. 231, 1885, p. 187.
- (32) ZINCKE et WIEDERHOLD, *Ann. Chem.*, t. 320, 1902, p. 207.
- (33) ZINCKE et HEDENSTROM, *Ann. Chem.*, t. 350, 1906, p. 274.
- (34) CLAUS et HIRSCH, *J. prakt. Chem.*, 2^e s., t. 39, p. 59.
- (35) FRIEDEL et CRAFTS, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e s., t. 27, 1877, p. 482.
- (36) GREENE, *C. R. Ac. Sc.*, t. 90, 1880, p. 41.
- (37) LEROY, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e s., t. 48, 1887, p. 211.
- (38) MOUNEYRAT et POURET, *C. R. Ac. Sc.*, t. 127, 1898, p. 1027.
- (39) MOUNEYRAT et POURET, *C. R. Ac. Sc.*, t. 129, 1899, p. 606.
- (40) GUSTAVSON, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 10, 1877, p. 971.
- (41) ROUX, *Ann. Chim. et Phys.*, 6^e s., t. 12, 1887, p. 347. (Remarque).
- (42) F. BODROUX, *Thèse Paris*, 1898.
- (43) F. BODROUX, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e s., t. 19, 1898, p. 888.
- (44) F. BODROUX, *C. R. Ac. Sc.*, t. 126, 1898, p. 1283.

- (45) F. BODROUX et M.-F. TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e s., t. 9, 1911, p. 592; t. 11, 1912, p. 393, 656.
- (46) COHEN et DAKIN, *J. Chem. Soc. London*, t. 75, p. 894; t. 79, p. 1118.
- (47) C. WILLGERODT, *J. prakt. Chem.*, 2^e s., t. 34, p. 264; t. 35, p. 142.
- (48) BRUNER, *Z. physik. Chem.*, t. 41, p. 533.
- (49) F. DUCELLIEZ, L. GAY, A. RAYNAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e s., t. 15, 1914, p. 737.
- (50) WOHLER, *Poggendorfs Ann. Phys.*, t. 13, 1828, p. 577.
- (51) HUMPIDGE, *Chem. News. J. indust. Sc.*, 1883, t. 47, p. 181.
HUMPIDGE, *Proc. Roy. Soc. London*, t. 39, 1886, p. 1.
- (52) LEBEAU, *Ann. Chim. et Phys.*, 7^e s., t. 16, 1899, p. 460.
- (53) J. M. SCHMIDT, *Thèse Paris* 1929, p. 37, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e s., t. 43, 1928, p. 51.
- (54) J. M. SCHMIDT, *Thèse Paris*, 1929, p. 12.
- (55) J. M. SCHMIDT, *Thèse Paris*, 1929, p. 8.
- (56) C. MATIGNON et M. PIETTRE, *C. R. Ac. Sc.*, t. 184, 1927, p. 854-855.
- (57) PARSONS et BARNES, *Z. anal. Chem.*, t. 46, 1907, p. 292.
- (58) L. MOSER et M. NIESSNER, *Monatsh.*, t. 48, 1927, p. 113.
- (59) MICHAELIS et GRAEFF, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 8, 1875, p. 922.
- (60) SCHRAMM, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 18, 1885, p. 607.
- (61) JANNASCH, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 10, 1877, p. 1355.
- (62) BRUNER, *Z. physik. Chem.*, t. 41, p. 528.
- (63) J. DUPONT, P. FREUNDLER, R. MARQUIS, *Manuel de Travaux pratiques de chimie organique*, 2^e édit., Paris 1908, p. 146.
- (64) MERZ et GESSNER, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 9, 1876, p. 1049.

- (65) GATTERMANN, *Praxis organischen Chemikers*, 12^e édit., Leipzig, 1914, p. 230.
- (66) HIRTZ, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 29, 1896, p. 1405.
- (67) J. SALKIND et M. BELIKOFF, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 64, 1931, p. 958.
- (68) MILLER, *J. Chem. Soc. London*, t. 61, p. 1032.
- (69) JACOBSEN, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 17, 1884, p. 2378.
- (70) BLUMLEIN, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 17, 1884, p. 2492.
- (71) JACOBSEN, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 18, 1885, p. 359.
- (72) BÉHAL et CHOAY, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e s., t. 11, 1894, p. 207.
- (73) FITTIG, SCHAEFFER et KONIG, *Ann. Chem.*, t. 149, p. 324.
- (74) M.-F. TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e s., t. 9, 1911, p. 125.
- (75) KONOWALOW, *J. Russischen Phys. chem. Gesells.*, t. 27, p. 457.
- (76) BALBIANO, *B. d. chem. Gesells.*, t. 10, 1877, p. 296.
- (77) SCHRAMM, *Ann. Chem.*, t. 218, 1883, p. 388.
- (78) RADCLIFFE et SIMPKIN, *J. Soc. Chem. Ind.*, t. 40, 1921, p. 119.
- (79) ASCHENBRANDT, *Ann. Chem.*, t. 216, 1883, p. 212.
- (80) KLAGES et KEIL, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 36, 1903, p. 1633.
- (81) FITTIG, *Ann. Chem.*, t. 132, p. 204.
- (82) SCHRAMM, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 17, 1884, p. 2922; t. 18, 1885, p. 350.
- (83) TORREY et HUNTER, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 40, 1907, p. 4333.
- (84) HANTZSCH et SCHOLTZE, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 40, 1907, p. 4882.
- (85) LAURENT, *Ann. Chim. et Phys.*, 3^e s., t. 3, 1841, p. 211.
- (86) GOLDSTEIN, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 11, 1878, p. 1944.
- (87) BRUNCK, *Z. Chem.*, t. 1867, p. 204.

- (88) KORNER, *Z. Chem.*, t. 1868, p. 323.
- (89) ZINCKE et BUFF, *Ann. Chem.*, t. 341, 1905, p. 327, Remarque.
- (90) DAHMER, *Ann. Chem.*, t. 333, 1904, p. 356.
- (91) HLASIWETZ et BARTH, *Ann. Chem.*, t. 130, p. 357.
- (93) SARAUW, *Ann. Chem.*, t. 209, 1881, p. 125.
- (94) BIGELOW, *Z. physik. Chem.*, t. 26, p. 493.
- (95) TITOFF, *Z. physik. Chem.*, t. 45, p. 641.
- (96) A. et L. LUMIÈRE et SEYEWETZ, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e s., t. 33, 1905, p. 444.
- (97) C. MOUREU et C. DUFRAISSE, *C. R. Ac. Sc.*, t. 174, 1922, p. 258.
- (98) FRÉSÉNIUS, *Traité d'analyse chimique quantitative*, 8^e éd. française, Paris 1909, t. 1, p. 457.
- (99) TREADWELL, *Manuel de chimie analytique*, 4^e éd. française, t. 2, p. 642.
- (100) MIYAMOTO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1927, p. 74.
- (101) G. DUPONT et J. LÉVY, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e s., t. 47, 1930, p. 149.
- (102) WERNER, *Ann. Chim. et Phys.*, 6^e s., t. 3, 1884, p. 572.
- (103) C. MOUREU et C. DUFRAISSE, *C. R. Ac. Sc.*, t. 175, 1922, p. 127.
- (104) G. DUPONT et J. ALLARD, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e s., t. 47, 1930, p. 1216.
- (105) MIYAMOTO, KAYA et NAKATA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1930, p. 229.
- (106) MIYAMOTO, KAYA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1930, p. 123.
- (107) G. DUPONT et J. LÉVY, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e s., t. 47, 1930, p. 62.
- (108) ZINCKE, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 2, 1869, p. 737.
- (109) ZINCKE, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 4, 1871, p. 298.
- (110) FRIEDEL et CRAFTS, *Ann. Chim. et Phys.*, 6^e s., t. 1, 1884, p. 449.
- (111) FRIEDEL et CRAFTS, *Ann. Chim. et Phys.*, 6^e s., t. 14, 1888, p. 433.
- (112) FRIEDEL et CRAFTS, *Ann. Chim. et Phys.*, 6^e s., t. 1, 1884, p. 454.
- (113) FRIEDEL et CRAFTS, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e s., t. 30, 1878, p. 146.

- (114) WERTYPOROCK KOWALSKI et ROESKE, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 66, 1933, p. 1232.
- (115) D. BODROUX, *Thèse*, Paris 1928, p. 2.
- (116) FRIEDEL et CRAFTS, *Bull. Soc. Chim.*, 2° s., t. 43, 1885, p. 53.
- (117) RADZIEWANOWSKI, *Ber. d. chem. Gesells.*, t. 27, 1894, p. 3237.
- (118) ZINCKE, *Ann. Chem.*, t. 159, p. 374.
- (119) FRIEDEL et CRAFTS, *Ann. Chim. et Phys.*, 6° s., t. 1, 1884, p. 478.
- (120) FRIEDEL et BALSOHN, *Bull. Soc. Chim.*, 2° s., t. 33, 1880, p. 337.
- (121) ZINCKE, *Ann. Chem.*, t. 161, p. 93.
- (122) HIRST et COHEN, *J. Chem. Soc. London*, t. 67, p. 828.
- (123) HOLLEMAN, POLAK, VAN DER LAAN, EUWES, *Rec. Trav. Chem., P.-B.*, t. 27, p. 443.
- (124) WALKER, *Ber. d. Chem. Gesells.*, t. 5, 1872, p. 686.
- (125) ZINCKE, *Ber. d. Chem. Gesells.*, t. 5, 1872, p. 799.
- (126) ZINCKE et BLATZBECKER, *Ber. d. Chem. Gesells.*, t. 9, 1876, p. 1761.
- (127) RENNIE, *J. Chem. Soc. London*, t. 41, p. 34; t. 49, p. 406.
- (128) VENTURI, *Gazz. Chim. ital.*, t. 31 (I), p. 472.
- (129) A. COMBES, *Ann. Chim. et Phys.*, 6° s., t. 12, 1887, p. 207.
- (130) GUSTAVSON, *J. prakt. Chem.*, 2° s., t. 37, p. 108.
- (131) HAMONET, *Thèse*, Paris, 1889.
- (132) A. COMBES, *Bull. Soc. Chim.*, 2° s., t. 47, 1887, p. 371.
- (133) FRIEDEL et CRAFTS, *Ann. Chim. et Phys.*, 6° s., t. 1, 1884, p. 507.
- (134) NENCKI et STOEBER, *Ber. d. Chem. Gesells.*, t. 30, 1897, p. 1623.
- (135) FRIEDEL et CRAFTS, *Ann. Chim. et Phys.*, 6° s., t. 1, 1884, p. 510.
- (136) FRIEDEL et CRAFTS, *Ann. Chim. et Phys.*, 6° s., t. 1, 1884 p. 523.
- (137) SICCARD, *Ber. d. Chem. Gesells.*, t. 7, 1874, p. 1785.

- (138) CAHOURS, *C. R. Ac. Sc.*, t. 39, 1854, p. 257.
 - (139) SCHIAPARELLI, *Gazz. Chim. ital.*, t. 11, p. 69.
 - (140) NENCKI et STOEBER, *Ber. d. Chem. Gesells.*, t. 30, 1897, p. 1769.
 - (141) EIJKMAN, BERGEMA et HENRARD, *C. Z.*, 1905, I, p. 817.
 - (142) NENCKI et SIEBER, *J. prakt. Chem.*, 2^e s., t. 23, p. 147.
 - (143) L. GATTERMANN et J. A. KÖCH, *Ber. d. Chem. Gesells.*, t. 30, 1897, p. 1623.
 - (144) G. DUPONT et J. TABUTEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 5^e s., t. 2, 1935, p. 2153.
 - (145) WHEELER et MAC FARLAND, *Ann. Chem. J.*, t. 19, p. 366.
 - (146) HOLLEMANN, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, t. 25, p. 186.
 - (147) WHEELER et VALENTINE, *Am. Chem. J.*, t. 22, p. 275.
 - (148) KOHLRAUSCH et PONGRATZ, *Landolt-Bornstein, Phys. Chem. Tabellen*, 1935, III E, 2 t., p. 1020.
 - (149) BOURGUEL, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e s., t. 53, 1933, p. 495.
 - (150) FRIES, *Ann. Chem.*, t. 346, 1906, p. 165.
 - (151) WROBLEWSKI, *Ann. Chem.*, t. 168, p. 195.
 - (152) LESPIEAU, BOURGUEL et WAKEMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e s., t. 51, 1932, p. 410.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Symétrie moléculaire et spectres Raman

Vu et approuvé :

Paris, le 23 Juin 1938

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Ch. Maurain

Vu et Permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

G. Roussy

